

**UNIVERSIDAD DE MADRID**  
**FACULTAD DE CIENCIAS**



**TESIS DOCTORAL**

**Preparación, caracterización y degradación térmica de  
copolímeros de cloruro de vinilo de tacticidad controlada**

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR  
PRESENTADA POR

**Julio Guzmán Perote**

**Madrid, 2015**

UNIVERSIDAD DE MADRID

T1  
544  
GUZ  
FACULTAD DE CIENCIAS

"PREPARACION, CARACTERIZACION Y DEGRADACION TERMICA DE COPOLIMEROS  
DE CLORURO DE VINILO DE TACTICIDAD CONTROLADA"



UNIVERSIDAD COMPLUTENSE



5322355633

623594639

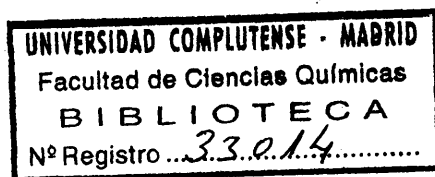
M E M O R I A

que presenta

Julio GUZMAN PEROTE

para optar al grado de

DOCTOR EN CIENCIAS QUIMICAS



Instituto de Plásticos y Caucho. Patronato "Juan de la Cierva"

El presente trabajo ha sido realizado en el Instituto de Plásticos y Caucho (Sección de Química Macromolecular) del C.S.I.C., bajo la dirección del Dr. D. José Luis MILLAN RODRIGUEZ, Profesor de Investigación, a -  
quién expreso mi agradecimiento sincero.

Al Profesor Dr. D. José FONTAN YANES, Jefe de la -  
Sección de Química Macromolecular y Director del Instituto, agradezco profundamente la especial atención y estímulo que presta al desarrollo de las investigaciones sobre el policloruro de vinilo, así como las facilidades y medios que me ha dispensado durante la realización del trabajo.

A mis compañeros de laboratorio mi reconocimiento -  
por sus ayudas y atenciones; de manera especial agradezco al Dr. López Madruga su ayuda y colaboración.

Madrid, Julio de 1972

..... A mi esposa.

..... A mis padres.

## I N D I C E

	<u>Página</u>
INTRODUCCION .....	1
OBJETIVOS DEL TRABAJO .....	9
 <u>CAPITULO I</u>	
Preparación y caracterización de los copolímeros de partida .....	13
I-1. Generalidades .....	14
I-2. Estereorregularidad en el PCV ; su estudio, preparación y caracterización .....	20
I-2.1 Estudio de la tacticidad del PCV .....	20
I-2.2 Obtención de polímeros sindiotácticos ...	43
I-2.3 Caracterización de los copolímeros .....	46
I-3. <u>Preparación de los copolímeros</u> .....	51
I-3.1 Purificación de Productos .....	51
I-3.2 Preparación del fumarato de dietilo ,....	51
I-3.3 Obtención del Bromuro de vinilo .....	53
I-3.4. Copolimerización .....	57
I.4. Caracterización de los copolímeros .....	63
I-4.1 Copolímeros F. Copoli(cloruro de vinilo-fumarato de dietilo) .....	63
I-4.2 Copolímeros I. Copoli(cloruro de vinilo-isobutileno) .....	70
I-4.3 Copolímeros B. Copoli(cloruro de vinilo-Bromuro de vinilo) .....	64

	<u>Página</u>
I-5. Resultados y Discusión .....	77
I-6. Conclusiones .....	100

## CAPITULO II

Estudio de la degradación térmica de los copolímeros.....	102
II-1. Generalidades .....	103
II-2. Fundamentos teóricos y Plan de estudio ..	104
II-3. Experimental .....	112
II-3.1 Medidas conductimétricas .....	114
II-3.2 Degradaciones en termobalanza .....	129
II-4. Discusión de los resultados .....	131
II-4.1 Velocidad de degradación a 180°C .....	131
II-4.2 Cinética de degradación al 0,3% .....	139
II-4.3 Degradaciones al 10% .....	153
II-5. Conclusiones .....	163

## CAPITULO III

Estudio estructural de los polímeros degra- dados como base para explicar los mecanis- mos de degradación propuestos .....	165
III-1 Generalidades y fines .....	166
III-2 Parte Experimental .....	171

	<u>Página</u>
III-3. Discusión de los Resultados .....	175
CONCLUSIONES GENERALES .....	183
BIBLIOGRAFIA .....	186



## INTRODUCCION

### 1. Generalidades

El policloruro de vinilo es uno de los primeros polímeros en la industria de los plásticos y derivados como indica el hecho de que en todos los países desarrollados este polímero es uno de los dos primeros en tonelaje de producción. El ritmo de crecimiento de esta producción es muy grande. El origen de estos hechos hay que buscarlo en la diversidad de propiedades técnicas y de aplicaciones del policloruro de vinilo.

Si al principio de su utilización el policloruro de vinilo (PCV) no ofrecía inconvenientes en su aplicación y si las ventajas de poder ser transformado en la maquinaria y equipos desarrollados por la industria del caucho, a medida que sus aplicaciones se fueron extendiendo se requirían equipos y máquinas que trabajaran a temperaturas cada vez mayores. Al mismo tiempo el material se utilizaba para usos en que la acción del calor, luz, etc., era cada vez mayor. Estas circunstancias pusieron en evidencia el gran problema del policloruro de vinilo: la degradación, que se manifiesta por un desprendimiento de cloruro de hidrógeno, acompañando de coloreamiento, y por una disminución de las propiedades mecánicas y eléctricas del material.

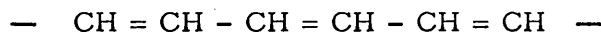
Es lógico por tanto que el policloruro de vinilo haya sido objeto de numerosas investigaciones encaminadas en un principio al estudio de materiales capaces de estabilizar el polímero frente a la acción de las

distintas formas de energía (calor, luz, radiaciones) capaces de degradarlo.

Consecuencia de estas investigaciones es el empleo de jabones metálicos, compuestos organo-estánnicos, compuestos epoxídicos, etc., con los que durante muchos años se ha combatido, con mayor o menor éxito, la degradación del policloruro de vinilo.

Sin embargo, tanto la utilización racional de estabilizantes como las exigencias cada vez mayores de las nuevas aplicaciones del polímero requieren un conocimiento detallado del fenómeno de la degradación; es decir, sus causas y mecanismos. Este es el origen de las investigaciones de los últimos diez años sobre el PCV, la mayor parte de las cuales han polarizado sus esfuerzos hacia las causas íntimas de la reacción de degradación en sus etapas de iniciación y propagación.

Es conocido el hecho de que la acción del calor, la luz, radiaciones, etc., sobre el PCV produce una degradación que, como se ha dicho, se manifiesta principalmente por la aparición de una coloración en el polímero. No hay duda entre los investigadores de que la coloración del PCV se debe a la formación de enlaces dobles conjugados



desprendiéndose  $\text{ClH}$  durante la reacción a temperaturas inferiores o iguales a  $200^{\circ}\text{C}$ . También hay acuerdo general en admitir que el mecanismo de la degradación es independiente de la naturaleza de la energía degradativa; calor, luz, radiación. Por ésta razón se utiliza la degrada -

ción por el calor en la casi totalidad de los estudios realizados.

Muy numerosos son los trabajos publicados sobre la degradación del PCV; de ellos, destaquemos los de Bengough (1), Stromberg (2) y otros autores (3) (4) (5) (6).-

El problema más importante que se plantean estos autores es el del origen de la reacción. ¿Por qué tiene lugar la pérdida de la primera molécula de ClH y la formación del primer enlace doble?. No es nuestra intención realizar un estudio bibliográfico del problema, pues es estudios de este tipo existen en la bibliografía; destaquemos por ejemplo la excelente publicación de Geddes (7) que es la más completa. Desde la publicación de esta revista (1966) poco se ha logrado avanzar hasta la fecha.

Nos limitaremos por lo tanto a resaltar los puntos importantes comunes a estos trabajos y las conclusiones de los mismos.

Como es natural por lo tanto el objetivo primordial ha sido siempre la búsqueda de "puntos débiles" en la cadena por los que la reacción de degradación pueda iniciarse. De una manera sistemática se han ido estudiando cuantas irregularidades del PCV pudieran ser consideradas como tales "puntos débiles"; son las siguientes:

a) Grupos finales de cadena

- residuos de iniciador
- enlaces dobles

b) Irregularidades dentro de la cadena:

- ramificaciones

- enlaces dobles distribuidos al azar
- oxidaciones locales
- unidades cabeza-cabeza ocasionales
- diferentes estructuras.

Si bien es verdad que tales irregularidades aumentan la inestabilidad del PCV (única conclusión convincente de la bibliografía), no es menos cierto que con tales resultados no ha sido posible elaborar la teoría de la degradación del PCV y conocer la naturaleza exacta de la reacción, es decir las causas y mecanismos. Respecto a los mecanismos, por ejemplo, el desacuerdo es tal que mientras algunos autores (8) piensan que tiene lugar una eliminación unimolecular con posibilidades de propagación a causa de la labilidad del átomo de cloro de estructura alílica, - otros (9) piensan que un mecanismo de tipo radical, del cual se han presentado distintas versiones muy dispares.

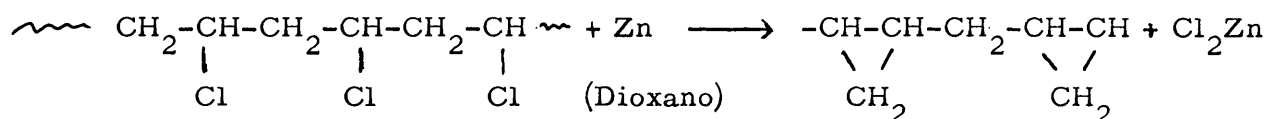
En trabajos muy recientes, entre los que se encuentran los realizados en el Instituto de Plásticos y Caucho (10) se empieza a pensar en un mecanismo de tipo iónico, al menos en algunas de las etapas de la degradación.

El fracaso parcial de la investigación sobre las causas de la degradación del PCV ha sido probablemente la causa de que los investigadores se hayan esforzado en el estudio de otros aspectos de la química de este importante polímero. Antes de reseñar los más importantes hay que resaltar que sus resultados han aumentado el confusionismo y no han pro-

porcionado conocimientos concretos y definitivos del comportamiento del PCV en las reacciones químicas estudiadas.

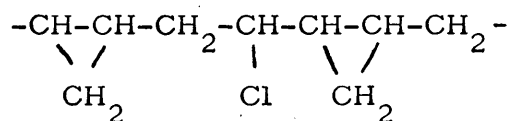
Marvel (11) estudió en 1940 la reacción de decloración del policloruro de vinilo utilizando el sistema Zn-dioxano.

La reacción daba lugar a la formación de unidades ciclopropano



y Marvel, aunque ensayó las reacciones del enlace doble (permanganato, ozonolisis, etc.), no encontró otra función química que no fueran ciclopropanos.

Por otra parte como la reacción transcurre de manera que los átomos de cloro desaparecen por parejas y de forma estadística, es lógico que si un átomo de cloro está situado entre dos parejas que desaparecen, la separación de aquél no será posible, por lo que la estructura del polímero declorado es la siguiente:



En esta estructura hay un porcentaje de cloro que siempre es del orden del 13% y que coincide con el previsto teóricamente por Flory (12) suponiendo que la cadena del PCV está formada exclusivamente por uniones cabeza-cola y de carácter sindiotáctico.

Los resultados de Marvel y su coincidencia numérica con los cálculos estadísticos de Flory, hicieron que durante largos años se haya considerado la estructura propuesta por Marvel como la única y definitiva del PCV.

Sin embargo, Smets y Millán (13) han estudiado la misma reacción en polímeros de estereorregularidad diferente llegando a demostrar que se producen enlaces dobles además de las unidades ciclopropánicas y que la proporción de ambas funciones en el polímero transformado depende enormemente del grado de estereoespecificidad del polímero de partida.

Otra reacción del PCV de gran interés en que se ha demostrado la gran influencia de la microestructura es la deshidrohalogenación por el sistema  $\text{ClLi}$ -dimetilformamida. Rempp y Roth (14) habían publicado que esta reacción transcurre por mecanismo distinto según la naturaleza del disolvente. Sin embargo, Millán y Niño (15) y posteriormente Millán y M. Carranza (16) han puesto en evidencia que el mecanismo de la reacción de eliminación está en estrecha relación con la proporción de unidades sindiotácticas (ver la sección I-2) en la cadena del PCV.

Excepto los trabajos últimamente señalados, en cuantos se han realizado sobre la degradación térmica del PCV los polímeros utilizados han sido de tipo comercial y nunca se hace mención en ellos de la estereoestructura del polímero y de su posible influencia en las distintas reacciones.

Según Geddes (7) sólo algunos trabajos aislados (17) han ha-

blado de pasada sobre la posible influencia de la estereorregularidad en la reactividad del PCV y más específicamente en la degradación. Pero las conclusiones de estos autores quitan toda importancia a este factor ya que, según ellos, los métodos necesarios para aumentar la estereorregularidad en el polímero, introducen en este cambios en el peso molecular y otras irregularidades que son las que verdaderamente influyen en su degradación.

En nuestra opinión la ausencia de investigación relacionando - la estereorregularidad con la degradación y la reactividad en general se debe al hecho de que la estereorregularidad del PCV no ha sido estudiada hasta hace unos años y, por lo tanto, no se han conocido métodos para producirla y caracterizarla a diferencia de lo sucedido con otros polímeros.

Durante los últimos 6 años el problema de la caracterización de la estereorregularidad del PCV ha sido objeto de publicaciones muy interesantes por parte de Krimm, Simanouchi y Bovey principalmente (18-20) y esto ha dado lugar a la programación en el Instituto de Plásticos y Caucho de una serie de investigaciones sobre la influencia del grado de estereorregularidad en la reactividad del PCV.

El objeto de este proyecto era estudiar esta influencia en cuantas reacciones pudieran ser útiles para elucidar la química del PCV y su comportamiento frente a los agentes térmicos y químicos que tienen una - importancia decisiva en su tecnología y aplicaciones. Las reacciones incluidas en dicho proyecto son:

- Decloración según el método de Marvel (11).
- Deshidrohalogenación por agentes químicos.
- Deshidrohalogenación por el calor.
- Degradación química y térmica de copolímeros con secuencias de PCV de microestructura diferente.
- Cloración.

Los resultados obtenidos en los tres primeros temas (13 - 16) y en el quinto (21) han demostrado que, a diferencia de lo aparecido en la bibliografía, la estereorregularidad del PCV es un factor de gran importancia en el comportamiento del polímero; dichos resultados permiten sospechar incluso que el papel de la estereorregularidad en la degradación del polímero es mucho más importante que el de los otros "puntos débiles" tan estudiados en la bibliografía.



## 2. Objetivos del Trabajo

La copolimerización del cloruro de vinilo con comonomeros adecuados ha sido intentada con el fin de mejorar la estabilidad del PCV 6 - de modificar sus propiedades. Algunos trabajos de copolimerización han obtenido resultados importantes al lograr modificaciones útiles de las propiedades del PCV; quizás lo más significativo sea la investigación sobre plastificación interna lograda por copolimerización (22); sin embargo, no se conocen aún aplicaciones técnicas de los resultados de esta investigación.

En cuanto a la copolimerización como medio de mejorar la estabilidad térmica del PCV, el resultado de cuanto se ha investigado es que por una parte la mayoría de los copolímeros del cloruro de vinilo son mucho menos estables que el PCV, y por otra parte al producirse casi siempre una plastificación interna los productos presentan propiedades completamente distintas y los resultados no son comparativos.

La inestabilidad térmica de los copolímeros de cloruro de vinilo ha sido utilizada por Braun (23) para intentar explicar la influencia de - algunos "puntos débiles" en la degradación. Una elección adecuada del comonómero del cloruro de vinilo puede proporcionar en efecto un camino - excelente para introducir en la cadena del PCV modificaciones como las - anteriormente enumeradas (enlaces dobles, ramificaciones, acortamiento de las secuencias de PCV, etc.)

El hecho de que la introducción de estas irregularidades en la

cadena por copolimerización aumente la inestabilidad del polímero ha sido considerado por los diferentes autores como una prueba definitiva de que dichos "puntos débiles" son los responsables de la reacción de degradación del PCV.

Los resultados obtenidos en el Instituto de Plásticos y Caucho en las investigaciones antes mencionadas al mismo tiempo que la ausencia total en la bibliografía de estudio sobre la influencia de la estereorregularidad en la degradación y reacciones del PCV, aconsejaban una investigación en la que se pudieran comparar los efectos de los "puntos débiles" (irregularidades) en la degradación térmica con los de la estereorregularidad. Este es el origen del presente trabajo en el que se han aprovechado, de una parte la experiencia adquirida en nuestro laboratorio en la preparación y caracterización de polímeros de cloruro de vinilo estereorregulares y de otra parte algunos de los aspectos del trabajo de Braun antes mencionado.

En esencia el objetivo de nuestra investigación era la consecución de copolímeros de cloruro de vinilo con pequeñas cantidades de comonomero introductor de irregularidades en la cadena y el estudio comparativo de su comportamiento térmico; si de este estudio se llegara a concluir que la microestructura de las secuencias de PCV (principal componente del copolímero) influye en la degradación del copolímero, en mayor ó menor medida, independientemente del efecto de las irregularidades del comonomero, ya apuntado por Braun, es evidente que el trabajo podría ser considerado de gran interés en el contexto general del problema de la degradación.

dación del PCV. Como se verá a lo largo de la presente Memoria, los resultados han dado plena satisfacción demostrando la gran influencia de la estereorregularidad del PCV y confirmando los resultados obtenidos en las restantes investigaciones de nuestro laboratorio (15), (16) y (21).

Para verificar este estudio era preciso desarrollar los siguientes puntos que constituyen las partes de la presente investigación:

A) Conseguir parejas de copolímeros que tuvieran la misma composición (proporción de comonómeros) pero diferente estereorregularidad en las secuencias de PCV separadas por las distintas irregularidades introducidas por el comonómero de cloruro de vinilo.

B) Caracterización de los copolímeros tanto desde el punto de vista clásico, es decir, composición, pesos moleculares, pureza, etc., como de la estereorregularidad de las secuencias del PCV.

C) Estudio de la degradación térmica de las parejas de copolímeros. De la cinética de la degradación de las parejas se puede concluir la influencia de los diferentes factores (puntos débiles, estereorregularidad, etc.) en la degradación.

D) Estudio de la estructura de los copolímeros degradados. El conocimiento de la distribución de secuencias de enlaces dobles ó conjugados que se producen en la degradación junto con el conocimiento exacto del grado de estereorregularidad de las secuencias de PCV dentro del copolímero pueden ser la base para proponer el mecanismo de la degradación - e incluso de sus dos posibles etapas de iniciación y propagación. (10).

Los copolímeros seleccionados para este estudio fueron los de cloruro de vinilo con los monómeros: fumarato de dietilo, isobutileno y bromuro de vinilo. En la sección I-1 se explican detalladamente las razones de esta elección.

PREPARACION Y CARACTERIZACION DE LOS COPOLIMEROS

DE PARTIDA

CAPITULO I

## I - 1. GENERALIDADES.

Como queda dicho en la introducción, el primer problema a resolver es la preparación de copolímeros que teniendo la misma composición e idénticos parámetros físicos (peso molecular, irregularidades, iniciador, etc.,) ofrezcan un grado de estereorregularidad diferente en las secuencias del PCV. Es preciso lograr que la única variable entre las distintas parejas de copolímeros sea la estereorregularidad porque sólo en este caso cuantas diferencias aparezcan en el comportamiento de los polímeros serán rigurosamente imputables a esta propiedad.

A pesar de la influencia de los puntos débiles enunciados en la Introducción, puede decirse que el problema de la iniciación de la reacción de degradación está aún sin resolver.

No parece haber duda de que la reacción de degradación progresa de forma continua a partir del punto en que se inicia parándose probablemente por alguna irregularidad que se opone a la propagación.

El resultado es por lo tanto la separación de ClH y la formación de secuencias de enlaces dobles conjugados, siendo posible la caracterización de éstas por medio de la Espectrografía Ultravioleta (24).

Es de señalar aquí, por cuanto tiene de interés a lo largo de nuestro estudio, el hecho de que al aumentar el grado de degradación del polímero ó la temperatura de degradación, aumenta el número de secuencias de enlaces dobles conjugados pero no la longitud de estas secuencias. Esto -

quiere decir que si bien la propagación tiene lugar de una forma regular, es decir, un par de unidades se degradan a continuación del anterior e inmediatamente antes que el siguiente (zipper-like reaction) hay un punto en la cadena en el que se para esta sucesión de deshidrohalogenación. En los polímeros estudiados en la literatura (24) las longitudes de las secuencias de enlaces dobles, oscilan entre 4 y cerca de 20.

La introducción en la cadena de unidades de comonomero a intervalos determinados (dependientes de las relaciones de reactividad de los comonomeros con el cloruro de vinilo) debe dar lugar a que la degradación que tenga lugar entre dos unidades de comonomero, produzcan bloques ó secuencias de enlaces dobles conjugados, tanto mayores cuanto menor sea la proporción del comonomero del cloruro de vinilo. De esta forma se podría pensar en la utilización de la copolimerización para obtener al degradar, secuencias de longitud más o menos controlada ya que, el comonomero introducido bloquea la propagación de la degradación si áquel no tiene en su molécula átomos de cloro. Todo esto suponiendo que sólo la irregularidad debida al comonomero influye en la degradación.

Este es el fundamento de la utilización de los monómeros Fumrato de dietilo e Isobutileno que al no tener cloro en su estructura deben bloquear el crecimiento de las secuencias de dobles enlaces conjugados.

En consecuencia estos comonomeros bloquean la propagación, luego para que la degradación continúe debe tener lugar una nueva iniciación. Otra consecuencia importante de la introducción de este tipo de comonomeros es que para copolímeros que tengan la misma clase y proporción

de irregularidades , como es el caso si se preparan en condiciones rigurosamente iguales, la longitud de las secuencias de enlaces dobles conjugados debe depender sobre todo de la separación entre cada dos unidades del comonomero, es decir, que dos copolímeros de composición similar deben dar lugar a secuencias de enlaces dobles iguales, si no hay - otras causas que influyan en la reacción.

No conocemos más que un antecedente bibliográfico de los copolímeros de cloruro de vinilo con fumarato de dietilo y con isobutileno; en efecto, Braun (23) en su intento de estudiar la influencia de las irregularidades de cadena en la degradación del PCV ha preparado estos copolímeros para comparar su estabilidad con la del homopolímero normal. Sin embargo, su trabajo se ha limitado a comprobar que la velocidad global de degradación de estos copolímeros es mayor que la correspondiente al PCV y no estudió por ejemplo la distribución de secuencias de dobles enlaces - conjugados en los copolímeros degradados.

Al utilizar en nuestro trabajo estos copolímeros aún con proporción del comonomero del cloruro de vinilo muy baja, era de esperar que - la degradación diera lugar a secuencias de polienos menos largas que las del homopolímero de cloruro de vinilo con la consiguiente influencia en la degradación.

Por otra parte, como ya se ha indicado en la introducción hemos pretendido obtener copolímeros en los que las partes de PCV tuvieran un grado de estereorregularidad diferente siendo en cambio constante su composición. De esta forma si las velocidades de degradación de -



una pareja de copolímeros de igual composición y diferente estereorregularidad resultan ser distintas y la longitud de las secuencias de polieno resulta ser igualmente distinta a igual porcentaje de degradación, estas diferencias no podrán ser debidas a otra cosa que a la estereorregularidad de las partes del PCV de los copolímeros.

La influencia de la estereorregularidad quedaría así plenamente demostrada.

Diferente es el fundamento de la utilización del bromuro de vinilo. Este copolímero ha sido estudiado por Braun con más detalle que los anteriores.

Siendo el átomo de bromo más lábil que el de cloro es lógico - que la velocidad de degradación del copolímero sea superior a la del PCV; el átomo de Bromo es un "punto débil" seguro por el que la reacción de - iniciación debe ser relativamente más fácil que por el átomo de Cloro.

La distribución de secuencias de polienos en el copolímero degradado de cloruro y bromuro de vinilo muestra, según Braun, que la - mayor parte de ellas tienen entre 5 y 15 enlaces dobles y que la proporción de unidades de bromuro de vinilo no parece influir mucho siempre - que dicha proporción no sea elevada.

Como en el caso de los copolímeros con fumarato de dietilo las velocidades de degradación en las primeras etapas, del copolímero con bromuro de vinilo es mayor que la del PCV.

De todos estos resultados de Braun resaltamos uno particular-

mente interesante y que nos servirá en nuestras conclusiones como se verá en II-4 a. Es el hecho (estudiado sólo con el copolímero Cloruro de vinilo-Isobutileno) de que la velocidad de degradación del copolímero aumenta a medida que la proporción de isobutileno es mayor, pero sólo hasta una determinada proporción a partir de la cual la velocidad empieza a disminuir.

Lo ocurrido hasta aquí junto con algunos resultados de Caraculacu (25) relativos al estudio y degradación térmica de copolímeros de cloruro de vinilo con 2-cloropropeno como introductor de irregularidades de cadena, es todo cuanto existe en la bibliografía sobre la utilización de la copolimerización para crear anomalías en la cadena de PCV y pretender demostrar que estas anomalías son las causas de la degradación del polímero.

A parte de las repetidas anomalías, ninguna mención ha sido hecha en la bibliografía de la posible influencia de la microestructura del PCV; las conclusiones de todos estos trabajos se pueden resumir como sigue:

- La introducción por copolimerización de una estructura nueva en la cadena de PCV en proporciones pequeñas da lugar a un aumento de la velocidad de degradación del polímero. Aunque esta estructura de no tener cloro u otro átomo más lábil debe producir una terminación de la propagación de la reacción, al emplear proporciones bajas del comonomero del cloruro de vinilo debe eliminarse este efecto.

- El aumento de la velocidad de degradación indica, por lo -

tanto, que la nueva estructura introducida en la cadena actúa como un punto débil de la misma.

- El punto anterior es una prueba de que los "puntos débiles" enumerados repetidas veces son los responsables de la inestabilidad del PCV.

Como se ha indicado ya, nuestro fin es demostrar que la estereorregularidad del PCV influye de forma decisiva en la degradación de este polímero. El problema, objeto de nuestro estudio, es por lo tanto encontrar las condiciones de copolimerización que permitan obtener copolímeros en los que de una parte las irregularidades estudiadas por otros autores sean las mismas y en igual proporción y, por otra parte, la estereorregularidad de las porciones de PCV sea diferente.

En la serie de trabajos sobre el tema general "Reactividad y Microestructura del PCV, realizados ó en vías de realización en el Instituto de Plásticos y Caucho, se ha estudiado a fondo la estereorregularidad del PCV y la forma de provocarla en el curso de la polimerización. Dentro de este grupo de trabajo se sitúa el que se describe en esta Memoria, razón por la cual incluimos en ella las conclusiones generales de dicho estudio, que ha servido para conseguir y caracterizar secuencias de PCV de estereorregularidad variable en los copolímeros objeto de investigación en nuestro trabajo.

I-2. La estereorregularidad en el PCV ; su estudio, preparación y caracterización.

I-2.1. Estudio de la tacticidad del PCV.

La estereorregularidad del PCV no ha sido muy estudiada a diferencia de los demás polímeros vinílicos. Esto se debe a nuestro entender al hecho de que el PCV fué considerado desde un principio como un polímero regular de estructura plana en zig-zag, y de que los métodos físicos usuales para determinar la estereorregularidad de los polímeros no dieron resultados satisfactorios al ser aplicados al PCV.

Por otra parte tampoco conocemos un estudio teórico del problema basado en los conceptos de la moderna estereoquímica, circunstancia que nos ha llevado a efectuar tal estudio.

Es sabido que la polimerización de los monómeros consiste en una repetición de adiciones "trans". Desde el punto de vista estérico, las posibilidades de poliadición pueden esquematizarse como se muestra en las Figuras 1a, 1b y 1c.

Si un observador, situado en el plano del papel, lanza una visual según la dirección que indica la flecha, varía los sustituyentes de los átomos de carbono portadores del cloro (carbonos asimétricos), proyectados sobre un plano perpendicular al papel según los esquemas siguientes:

Caso 1a: Configuración "D" de la Figura 2, repetida para todos los carbonos. La configuración del fragmento de cadena representa

tado en la Figura 1a resulta ser: "DDDD".

Caso 1 b: Configuraciones "D" y "L" (Fig. 2) alternantes;  
el fragmento tiene por lo tanto la configuración: "DLDL".

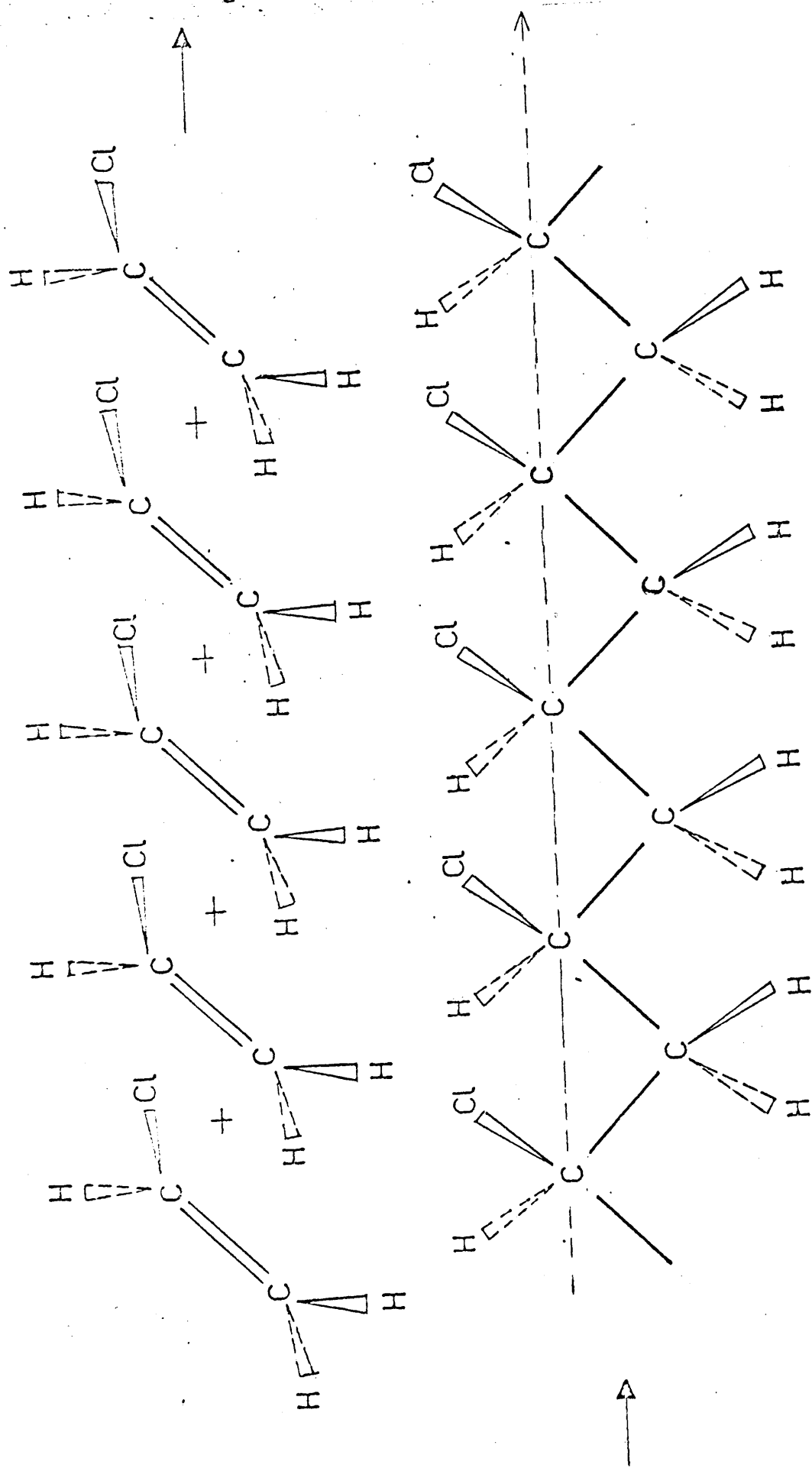


FIGURA 1 a

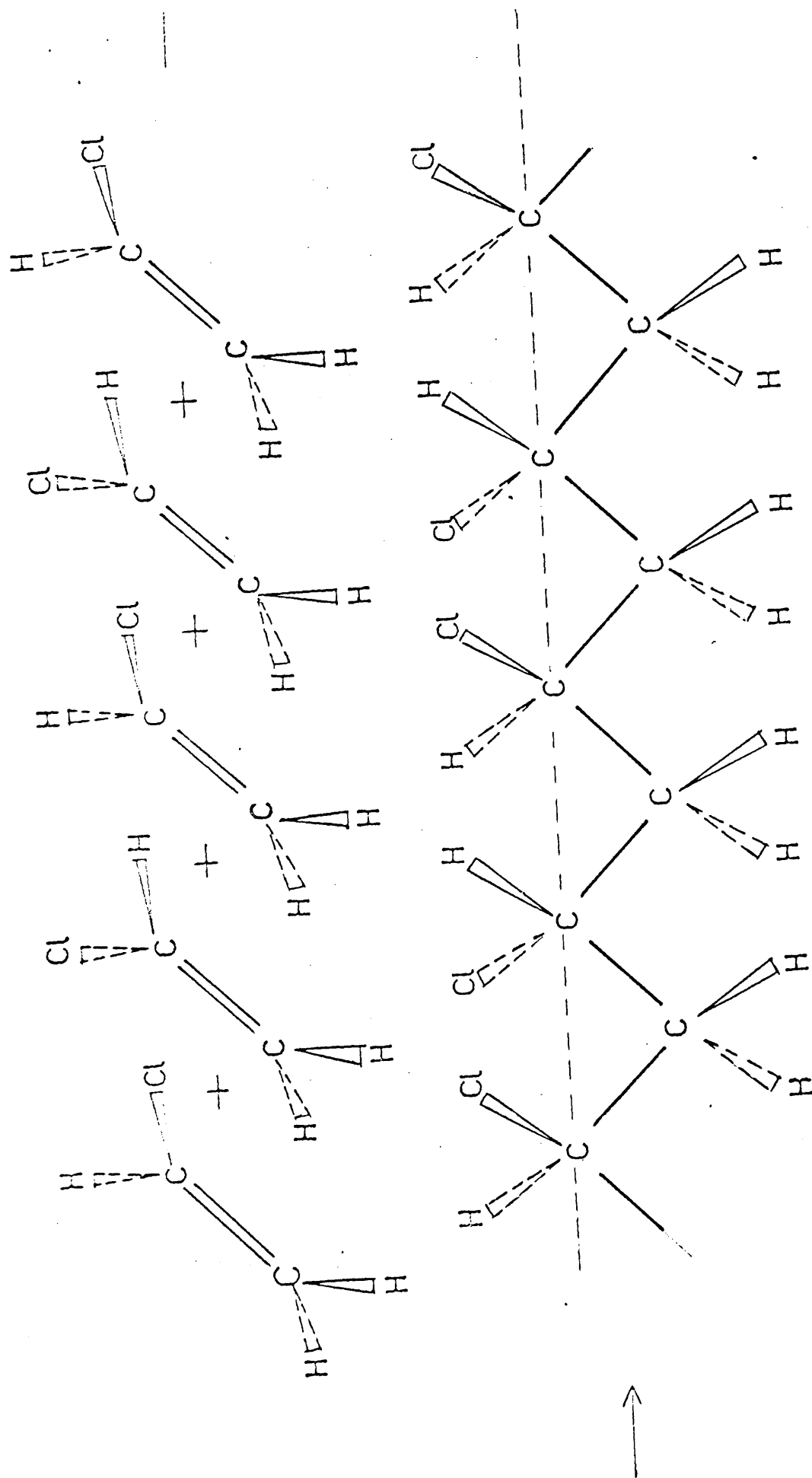


FIGURA 1 b

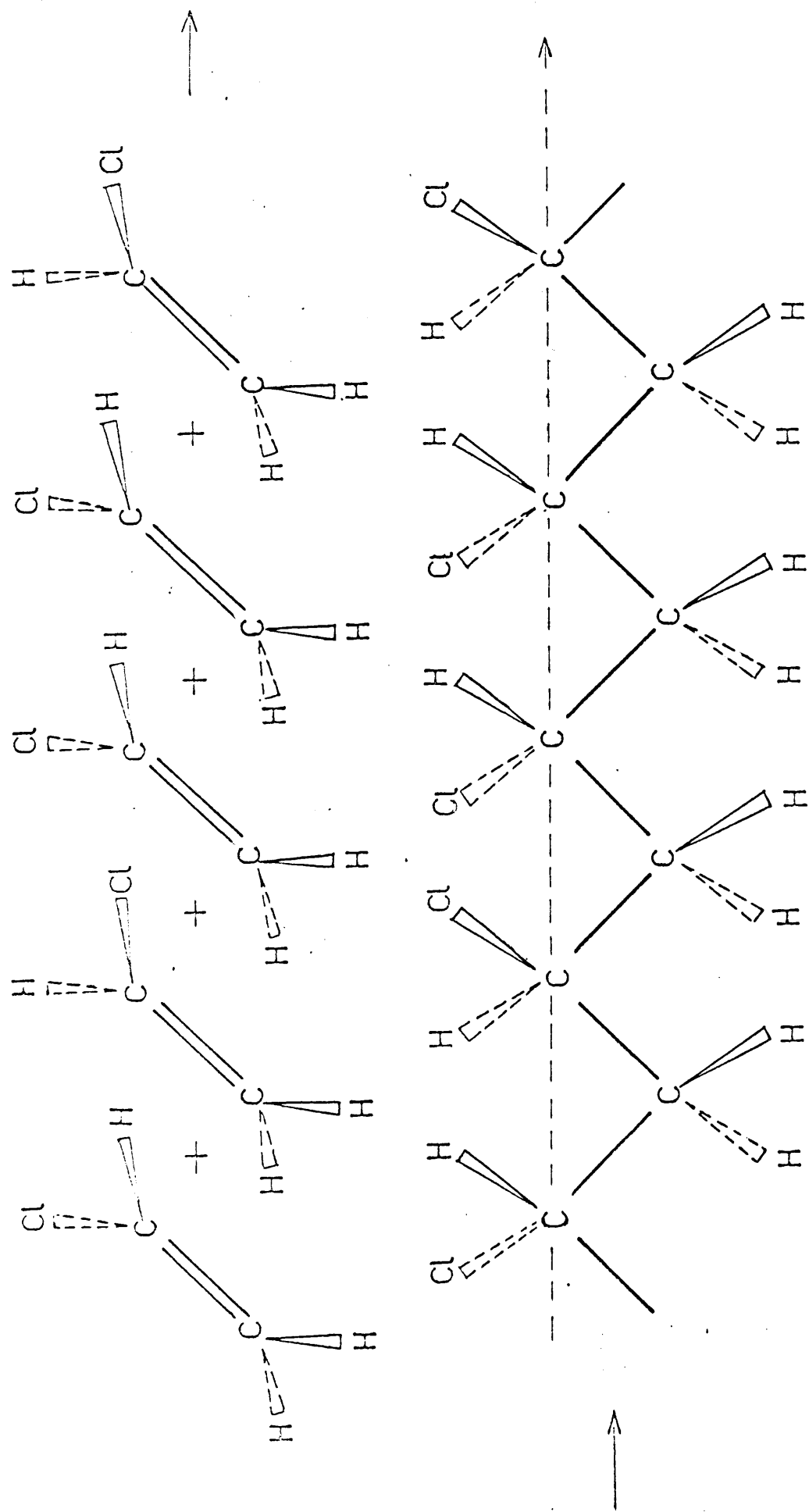


FIGURA 1 c



Caso 1c: De acuerdo con las configuraciones de la Fig. 2, la configuración del segmento de cadena es: "LDLLD".

Señalemos que en estas proyecciones no aparece el cuarto - sustituyente de cada carbono (grupo  $-\text{CH}_2-$ , precedente al  $-\text{CHCl}-$ ) porque su proyección coincidiría con la del grupo  $-\text{CH}_2-$  posterior al grupo  $-\text{CHCl}-$  que es el que se indica en los esquemas anteriores.

Como puede verse en el caso 1a, todos los carbonos asimétricos tienen la misma configuración ("D"), y en ellos el orden de los sustituyentes considerados en el sentido de las agujas de un reloj es: Cadena-Hidrógeno-Cloro. Esta estructura que aparece como consecuencia de la repetición de carbonos con la misma configuración queda representada utilizando las proyecciones de Fischer en la Fig. 3a, y constituye lo que llamamos configuración ISOTACTICA. Se habla entonces - de ISOTACTICIDAD.

La configuración enantiómera de la anterior (formada exclusivamente por átomo de carbono asimétricos con configuración "L"), sería igualmente una configuración isotáctica, y sus propiedades deben ser idénticas a las de la estructura precedente, ya que no es más que una repetición del carbono enantiómero (Cadena-Hidrógeno-Cloro) del que forma la estructura anterior.

Un tratamiento similar para el caso b de la Fig. 1, muestra - que esta estructura está formada por unidades en que se alternan los átomos de carbono asimétricos "D" y "L", cuyas proyecciones aparecen en la Fig. 3b.

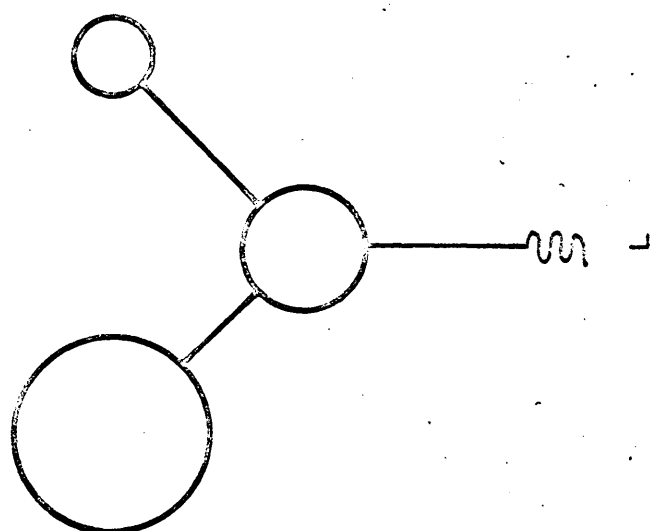
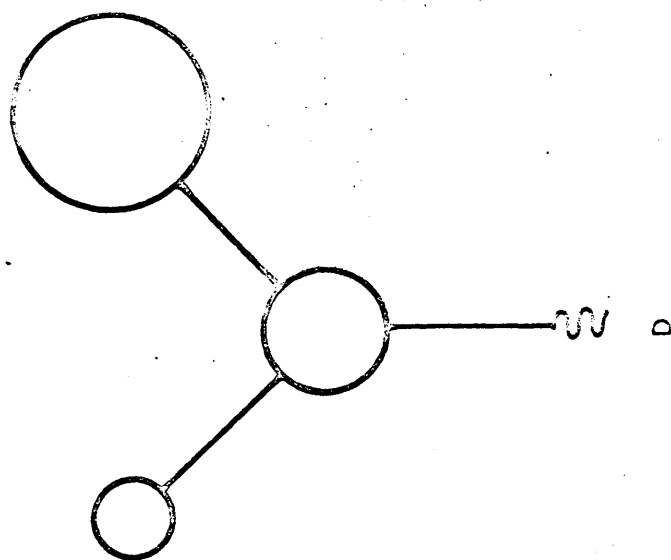
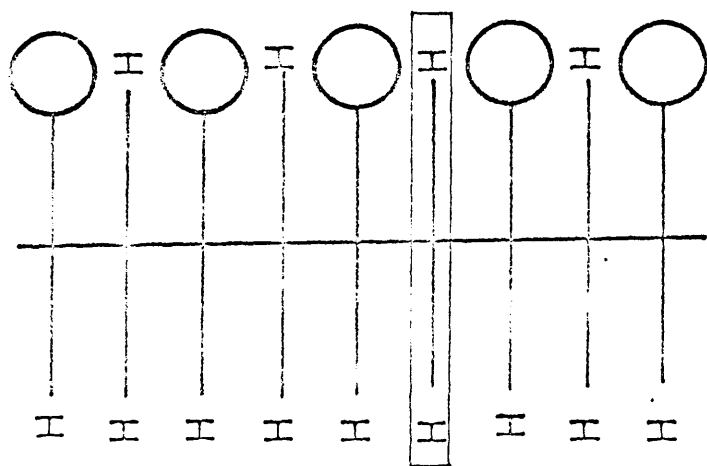
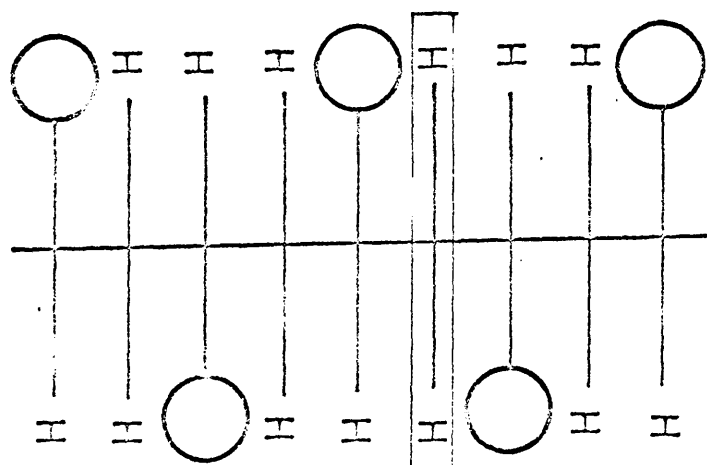


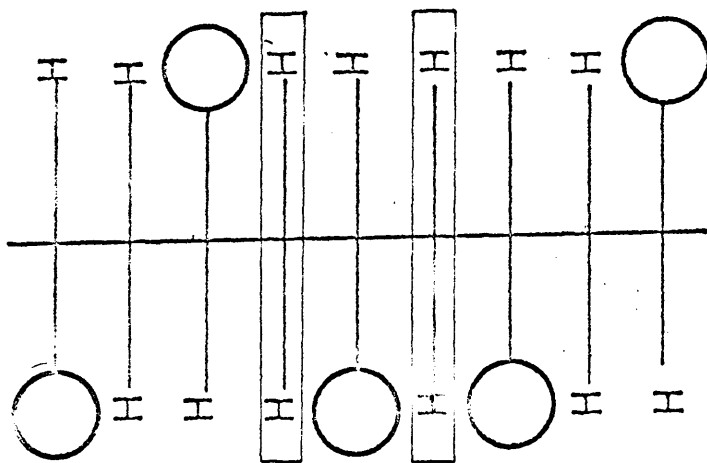
FIGURA 2



a



b



c

FIG. 3. Proyecciones de Fisher para diferentes configuraciones en el PCV

Siguiendo el criterio adoptado en el caso de la estructura isotáctica, diremos que ahora existe una alternancia de átomos de carbono en los que el orden de los sustituyentes es respectivamente:

- Cadena - Hidrógeno - Cloro (configuración "D") y
- Cadena - Cloro - Hidrógeno (configuración "L").

La estructura o configuración resultante (Fig. 3 b), es la llamada SINDIOTACTICA y da lugar a la SINDIOTACTICIDAD.

Es de gran interés en nuestros trabajos, que relacionan la reactividad con la microestructura, hacer resaltar que las configuraciones isotácticas y sindiotácticas son diastereómeras entre sí. Esto puede apreciarse en el esquema representado en la Fig. 4, en el que se han considerado dos átomos de carbono asimétricos, que es la longitud mínima de cadena (diada) en que puede definirse la iso ó sindiotacticidad. Estas diadas pueden tomarse como la unidad de repetición para formar secuencias isotácticas y sindiotácticas respectivamente.

La estructura c de la Fig. 1 comprende dos tipos de carbono asimétrico que forman las estructuras isotácticas y sindiotácticas pero, a diferencia de estas, la distribución de dichos carbonos no obedece a ninguna regla sino que es completamente al azar. El concepto de sindiotacticidad o isotacticidad (en general tacticidad) sólo podría aplicarse aquí a nivel de diadas. Este tipo de estructura estérica se conoce con el nombre de HETEROTACTICA y su representación es la fórmula c de la Fig. 3.

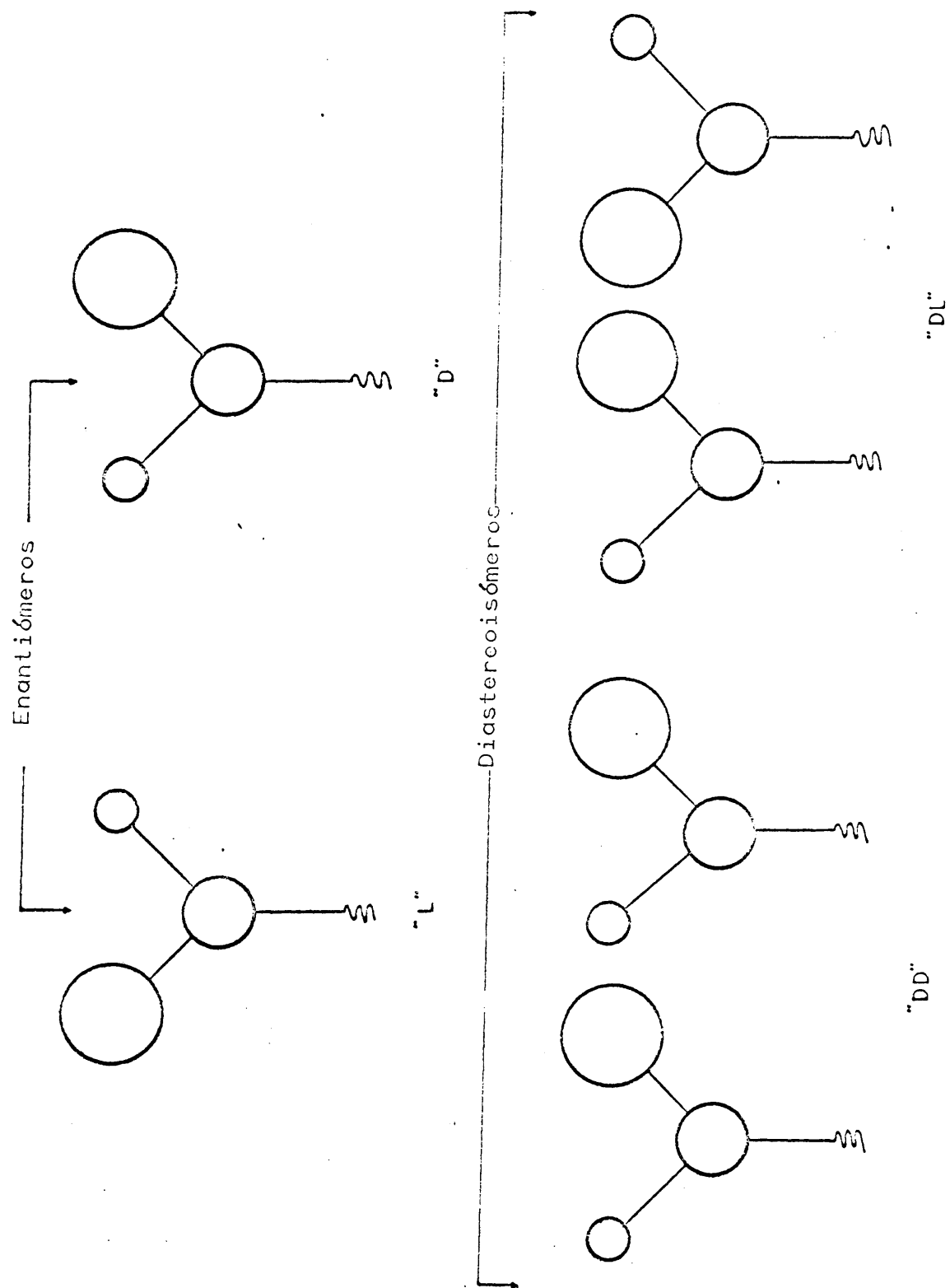


FIGURA 4

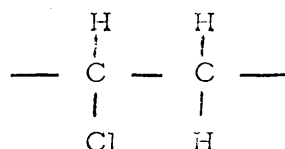
Dado que los diastómeros presentan diferencias muy acusadas en sus propiedades físicas y químicas, y esto es igualmente cierto para los polímeros con estructuras diastómeras, era de esperar que en el caso del PCV la presencia de secuencias formadas exclusivamente por diadas iso ó sindiotácticas podría conferir al polímero un comportamiento diferente en sus reacciones químicas en relación con el tipo, grado y distribución de tacticidad. En efecto, si se observan las estructuras a, b, y c de la Fig. 3 se puede apreciar fácilmente que mientras los átomos de Hidrógeno de los grupos  $-\text{CH}_2-$  tienen el mismo entorno y son por lo tanto equivalentes en la estructura sindiotáctica, en el caso de la isotáctica los referidos protones no tienen el mismo entorno y son en consecuencia diferentes entre sí, e igualmente son diferentes con respecto a los de la estructura sindiotáctica. Esto pone de manifiesto la gran diferencia entre las estructura diastereoisómeras iso y sindiotáctica, que deben presentar propiedades físicas y químicas diferentes.

El conocimiento de las estructuras diastereoisómeras que acabamos de estudiar no es suficiente para investigar la relación íntima entre la microestructura del PCV y su reactividad, y menos aún para la interpretación de los espectros de infrarrojo (IR) y de resonancia magnética nuclear (RMN) que pueden permitir la determinación del grado de sindiotacticidad del polímero.

Para estos fines, es preciso considerar también las diversas conformaciones posibles debidas a las rotaciones internas de los enlaces C-C. Estas conformaciones son bastante estables en el caso del

PCV como indica el hecho de que la barrera de energía para pasar de unas a otras es del orden de 20 Kcal./mol (26).

Si consideramos una unidad monomérica en la cadena

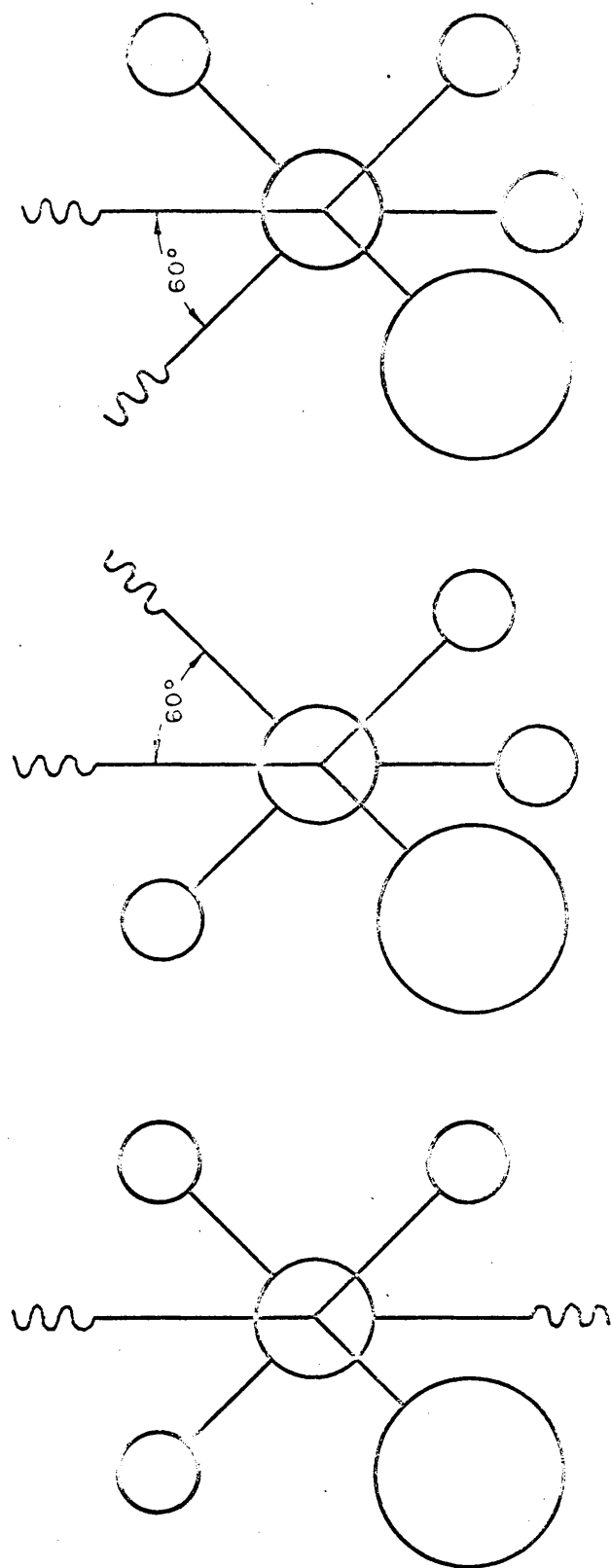


las dos conformaciones más estables son, como es sabido, la "trans" (T) y la "gauche" (G) que podemos representar utilizando las proyecciones de Newman como se indica en la Fig. 5.

Existe otra conformación "gauche", que se suele llamar "G'" y que se representa igualmente en la Fig. 5.

La introducción de estas conformaciones en la estructura del PCV va a proporcionar nuevas posibilidades estructurales, tanto en la configuración sindio como isotáctica; en efecto si consideramos un segmento de cadena de cinco átomos de carbono por ejemplo, es fácil deducir la aparición de diadas cuya conformación puede ser TT, GT, TG y GG, y esto independientemente de la tacticidad; a medida que aumenta el número de átomos de la cadena las posibilidades conformacionales son más numerosas.

Las Figs. 6a y 6b representan conformaciones TT, TG, TG' y GG para una diada isotáctica y sindiotáctica. Un examen detallado de estas representaciones unido al estudio de las diferentes conformaciones construidas con modelos moleculares, nos ha llevado a concluir que a partir de secuencias formadas por cuatro unidades monomé-



"GAUCHE" (G)

"GAUCHE" (G)

"TRANS" (T)

FIGURA 5. Proyecciones de Newman



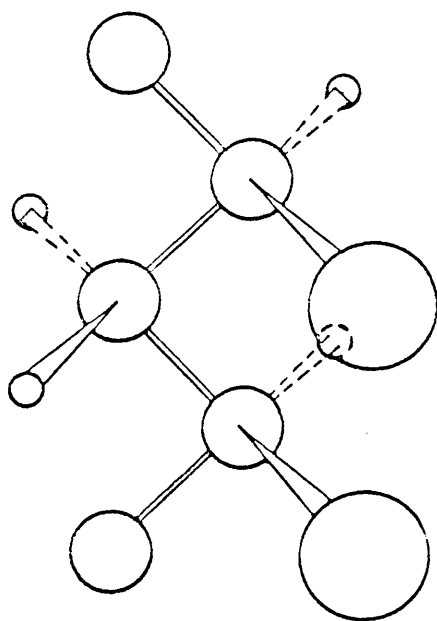
méricas las conformaciones más probables son la TTTT para secuencias sindiotácticas y la TGTG ó TG'TG' para las secuencias isotácticas; por el contrario las conformaciones GG y TG en el caso de las secuencias sindiotácticas y las conformaciones TT para las isotácticas son muy poco probables, resultando prácticamente imposible la construcción con modelos moleculares, de dos unidades seguidas sin-dio ó iso respectivamente a partir de las citadas conformaciones.

Es evidente que las conformaciones anteriores existen también en las secuencias heterotácticas de la cadena polimérica, y que la probabilidad de dichas conformaciones será diferente según sea la propia configuración heterotáctica.

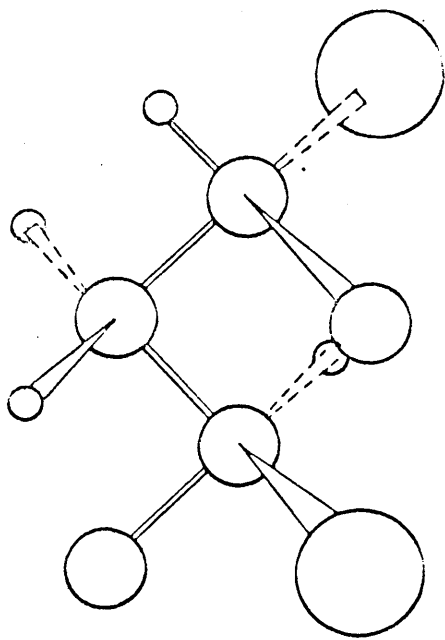
Nuestras conclusiones teóricas que acabamos de exponer han sido confirmadas en el curso del presente año por Lim y col. (27). Según estos autores las confirmaciones estables del 2,4,6-tricloroheptano (considerado como modelo del PCV) son las que figuran en la siguiente tabla:

ISOMERO	CONFORMACION DE CADENA	COMPOSICION A 20°C
dl , dl (sindio)	TTTT	85%
	GGTT	15%
	TTGG	
meso (iso)	TGTG	80%
	TG'TG	20%
	GTTG	
dl , meso (heterotáctico)	TTTG	55%
	TTGT ó TTG'T	45%
	GGTG	5%

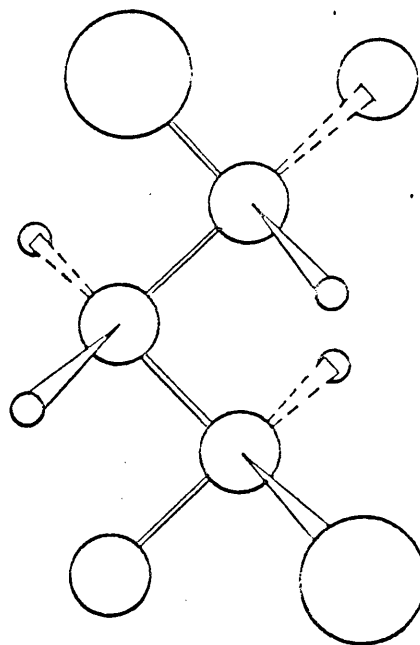
TT



TG



TG'



GG

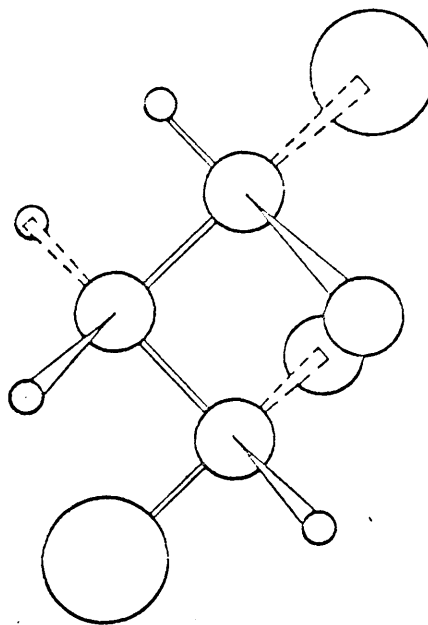


FIG. 6.a. Conformaciones para una diada isotáctica

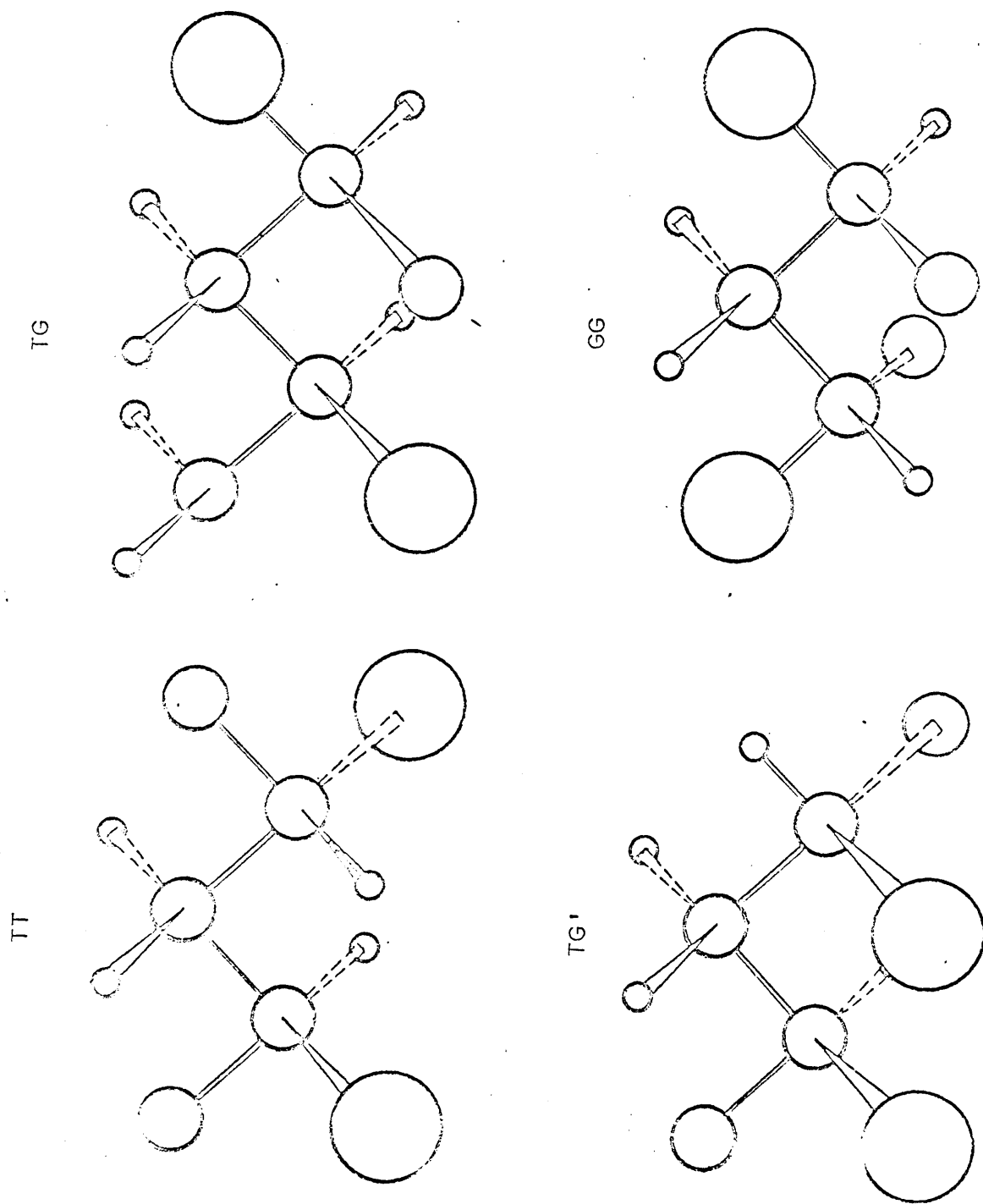


FIG. 6 b. Conformaciones para una diada sindiotáctica

Veamos ahora como las conformaciones anteriores influyen en la aparición de estructuras isoméricas con respecto a los átomos de Cloro. Estas estructuras vienen definidas por los átomos que están en posición "trans" con respecto al cloro y a través de los dos enlaces C-C contiguos a éste y dependen de las conformaciones de cada una. Por otra parte tales estructuras isoméricas con respecto al átomo de cloro, son las responsables directas, según los trabajos de Krimm (18) y Bovey (20), las responsables de las bandas del espectro IR y RMN.

En la Fig. 7 reproducimos estas conformaciones que denominamos  $S_{HH}$ ,  $S_{CH}$ ,  $S_{HH'}$  y  $S_{CH'}$  según la nomenclatura introducida por Krimm, para indicar que átomos se encuentran en posición trans respecto al cloro.

La estructura  $S_{HH}$  corresponde a un átomo de cloro que tiene dos átomos de Hidrógeno en posición trans a izquierda y derecha; la  $S_{CH}$  corresponde a un cloro que tiene respectivamente átomos de C e H en posición trans; las otras estructuras en las que aparece H', corresponden a átomos de cloro que tienen un átomo de H en posición trans pero dentro de una conformación G'.

Teniendo en cuenta la Fig. 7 cuanto llevamos expuesto, se puede concluir:

- Las estructuras isoméricas  $S_{HH}$  están asociadas a conformaciones TT que se dan preferentemente en la configuración sindiotáctica.

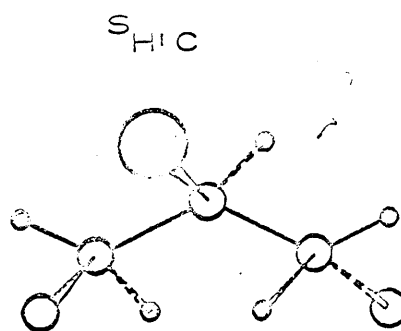
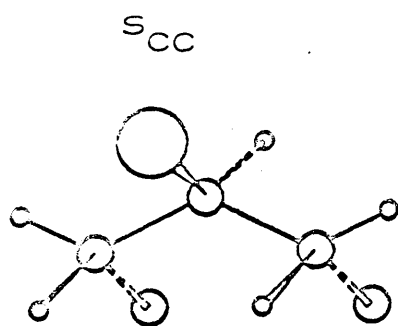
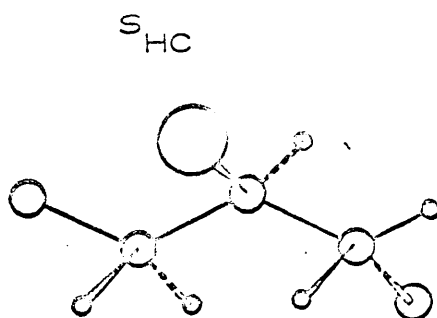
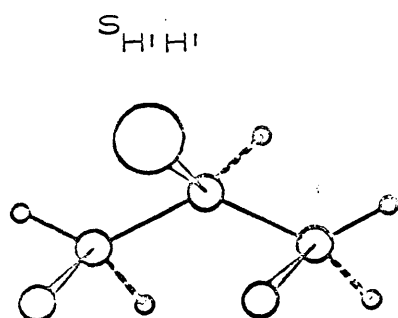
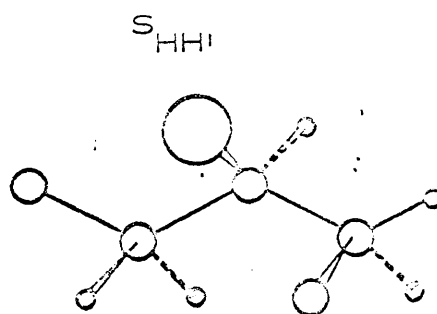
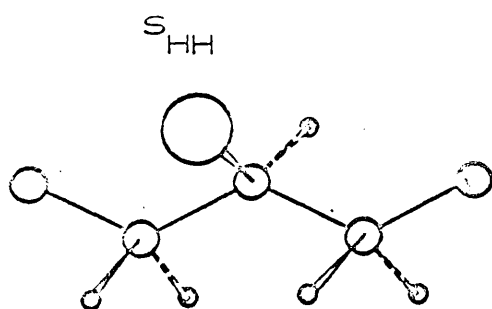


FIGURA 7

- Las  $S_{CH}$  corresponden a conformaciones G (TG ó GG), -  
más estables en configuraciones isotácticas.

- Las  $S_{HH}$  ó  $S_{CH}$  corresponden a conformaciones G' tan  
to isotácticas como sindiotácticas.

Cuanto acabamos de resumir va a servir para determinar, al  
menos de una forma relativa, el grado de estereorregularidad del PCV.  
La resonancia magnética nuclear y la espectrografía IR, son las técni  
cas que se utilizan desde que los espectros RMN e IR del PCV, han -  
podido ser estudiados.

Las frecuencias de vibración en IR del enlace C-Cl son muy  
sensibles a la estructura conformacional de la molécula (26). Parece -  
ser que esta sensibilidad es debida a la interacción de la vibraciones -  
de tensión del enlace C-Cl con la vibraciones de flexión del esqueleto  
-C-C-C-. Según esto las frecuencias de absorción de las estructuras  
isoméricas  $S_{HH}$  (en que el átomo de cloro está en diferente plano que  
el del esqueleto -C-C-C-) serán distintas de las frecuencias corres-  
pondientes a las estructuras  $S_{CH}$  en que la interacción antes apuntada  
debe ser mucho mayor por estar el átomo de cloro en el mismo plano que  
parte de la cadena -C-C-C-. Las estructuras  $S_{HH}$  presentan igual-  
mente posibilidades de interacción de las vibraciones antes mencionadas  
y deben por lo tanto dar lugar a absorciones propias en el espectro IR.

Teniendo en cuenta que las estructuras  $S_{HH}$  se dan preferen-  
temente en la conformación sindiotáctica y que las estructuras  $S_{CH}$  ó  
 $S_{HC}$  son mucho más favorables en la isotáctica el espectro IR del PCV

puede proporcionar una información muy valiosa sobre el grado de sindiotacticidad del polímero. En efecto, según los trabajos más recientes sobre el espectro IR del PCV (18), basados en el estudio de sustancias modelo con estructuras estereoisómeras perfectamente conocidas y determinadas, las absorciones debidas a estructuras  $S_{HH}$  y  $S_{HH'}$  son las responsables de las bandas típicas del PCV a  $610\text{ cm}^{-1}$  y a  $635\text{ cm}^{-1}$  respectivamente, mientras que las estructuras  $S_{CH}$  absorben a  $685\text{ cm}^{-1}$ . Este hecho sugiere la utilización de las relaciones de densidades ópticas

$$\frac{A_{610\text{ cm}^{-1}}}{A_{685\text{ cm}^{-1}}} \quad \delta \quad \frac{A_{635\text{ cm}^{-1}}}{A_{685\text{ cm}^{-1}}}$$

como medida relativa de la proporción de sindiotacticidad del PCV a partir de su espectro IR.

Se podría objetar que parte de las estructuras  $S_{HH}$  pertenecen a configuraciones isotácticas del mismo modo que las sindiotácticas poseen también estructuras isoméricas  $S_{CH}$ , y que las estructuras  $S_{HH'}$  pueden aparecer en cantidad apreciable tanto en la configuración sindio como en la isotáctica. Las dos primeras objeciones no tienen gran validez para nuestros fines ya que las conformaciones más estables (18) para las estructuras sindio e isotácticas son respectivamente TTTT... (que da lugar a  $S_{HH}$ ) y TGTG.... (que originan preferentemente  $S_{CH}$ ).

En cambio la estructura isomérica  $S_{HH'}$  que absorbe principalmente a  $635\text{ cm}^{-1}$  ofrece mayores dudas a nuestro juicio por corresponder a conformaciones de ambos diastereómeros (sindio e iso). Por



esta razón hemos adoptado en nuestro trabajo la primera de las relaciones de densidades ópticas antes mencionadas.

La diferente naturaleza de los grupos  $-\text{CH}_2-$  de las estructuras iso y sindiotáctica, como queda explicado anteriormente (Fig. 3), proporciona otra posibilidad de medir la estereorregularidad del PCV a partir del espectro IR. En efecto, Germar ha estudiado (28) las bandas de absorción de los grupos  $-\text{CH}_2-$  del PCV llegando a conclusión de que las dos posibles estructuras isotácticas (enantiómeras entre sí) por ser equivalentes desde el punto de vista energético deben absorber a la misma longitud de onda ( $1434 \text{ cm}^{-1}$ ), mientras que las dos posibles estructuras sindiotácticas (TT y GG), diferentes entre sí, absorben a  $1428 \text{ cm}^{-1}$  y  $1434 \text{ cm}^{-1}$ . La proporción de estructuras GG sindio es muy pequeña, por lo que su contribución a la absorción a  $1434 \text{ cm}^{-1}$  es casi despreciable comparada a la absorción de las estructuras isotácticas.

En consecuencia la relación de densidades ópticas:

$$\frac{A_{1428 \text{ cm}^{-1}}}{A_{1434 \text{ cm}^{-1}}}$$

es también una medida de la estereorregularidad del PCV.

En lo que se refiere al espectro de RMN del PCV se puede decir que su interpretación no es aún completamente satisfactoria. No obstante, con los datos con que disponemos en el momento de redactar

el presente trabajo, es posible conseguir una estimación semicuantitativa de la estereorregularidad del policloruro de vinilo. El fundamento de la aplicación de la RMN es similar al explicado para el infrarrojo y se basa en el hecho ya indicado anteriormente de que el entorno de los protones  $\beta$  (grupos  $-\text{CH}_2-$ ) es diferente para las diversas estructuras sindio e isotácticas; los protones en  $\alpha$  (grupo  $-\text{CHCl}-$ ) presentan igualmente entornos que dependen de la configuración de la cadena.

Según los trabajos más recientes (29) las bandas correspondientes a los protones  $\beta$  pueden descomponerse en tres tripletes, uno a 7,71 que correspondería a diadas isotácticas y dos a 7,91 y 7,95 atribuidas a dos tipos de diadas sindiotácticas; pero en este punto no hay acuerdo entre los diferentes autores (Bovey, Johnsen, Tincher,...).

Las bandas de los protones  $\alpha$  ofrecen mayores posibilidades según los trabajos citados; no obstante, es preciso recurrir a aparatos de 220 Mhz. para conseguir una resolución satisfactoria. En estas condiciones Pham asegura (29) que los tres quintupletes que aparecen a 4,95; 5,55 y 5,72 pueden ser atribuidos a triadas sindio, hetero e isotácticas respectivamente.

## I - 2.2. Obtención de polímeros sindiotácticos.

La preparación de polímeros con predominio de una estereo estructura se lleva a cabo por diversos métodos:

- 1) Polimerización iónica
- 2) Catalizadores estereoespecíficos
- 3) Influencia de la temperatura de polimerización por vía radical.

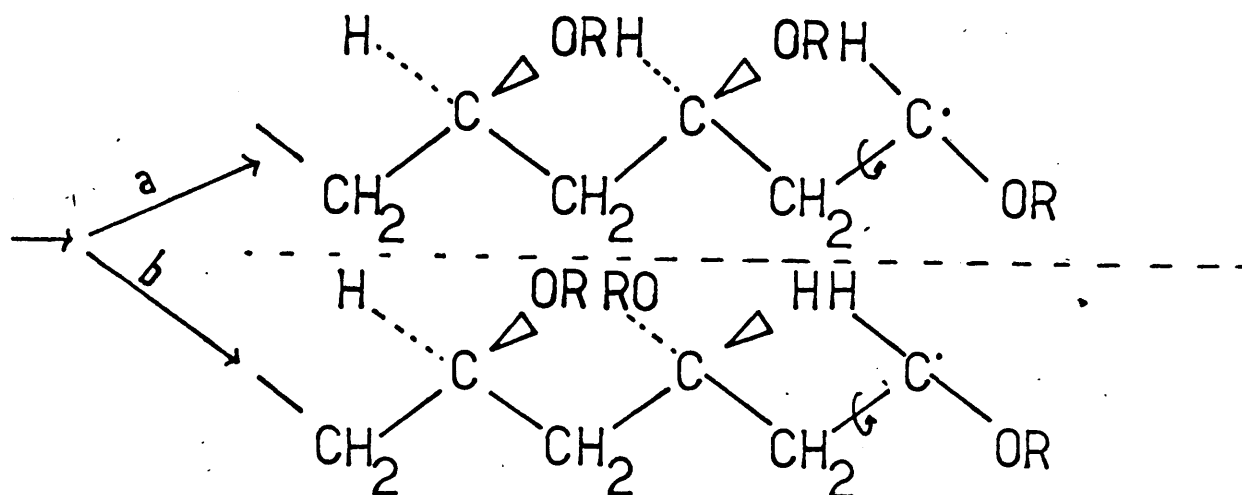
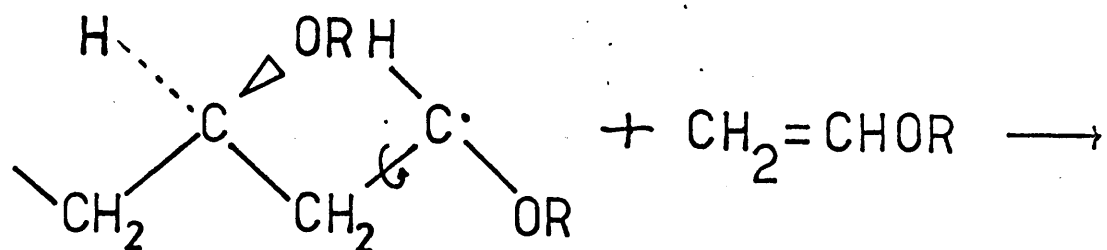
Los dos primeros métodos no han dado resultados apreciables para la polimerización del cloruro de vinilo a causa de la estructura del monómero, que está estabilizada por el equilibrio resonante siguiente:



Por esta razón hemos escogido la influencia de la temperatura de polimerización para lograr aumentar la sindiotacticidad de las secuen cias de PCV en nuestros copolímeros. El fundamento de este método es el siguiente:

Sabemos que la propagación estereorregular en una polimerización está determinada por relación entre la velocidad con que se adiciona una molécula de monómero de la misma configuración que la unidad monomérica precedente en la cadena y la velocidad de adición de la molécula de monómero de configuración opuesta.

Las dos posibilidades de adición están representadas en esque- ma:



La adición (1) daría lugar a isotacticidad con una constante de velocidad  $K_i$  y la adición (2) a sindiotacticidad con una constante  $K_s$ .

La relación  $K_s/K_i$  determina el tipo y proporción de estereoregularidad y depende de la diferencia de energía libre de activación ( $\Delta F$ ) entre las estructuras isotácticas ( $F_i$ ) y sindiotácticas ( $F_s$ ).

$$\frac{K_s}{K_i} = \exp. \left[ - \frac{\Delta F^\ddagger}{RT} \right] = \exp. \left[ \frac{\Delta S^\ddagger}{R} - \frac{\Delta H^\ddagger}{RT} \right]$$

Ya Huggins (30) sugirió que la estereorregularidad debía depender de la temperatura; por otra parte, Fordhan calculó las diferencias entre las entropías de activación  $\Delta S^\ddagger$  y las entalpías  $\Delta H^\ddagger$  de las estructuras sindio e isotácticas para varios monómeros y encon

tró diferencias de energía, siendo la estructura sindio la más estable.

Esta ligera preferencia para la estructura sindiotáctica es debida a que las repulsiones estéricas y/o electrostáticas entre los - sustituyentes de la cadena polimérica, concretamente entre los átomos de cloro de las unidades última y penúltima de la cadena en crecimiento, son menores en el estado de transición de la etapa de propagación con reordenamiento sindiotáctico.

Esta teoría nos ha sugerido la utilización de temperaturas bajas para aumentar el grado de estereorregularidad de los polímeros preparados por métodos que habían sido descritos en la bibliografía para - temperaturas que no proporcionaban la estereorregularidad que exigían los fines de nuestros trabajos.

Como se puede apreciar en la sección I-4 de este Capítulo, la utilización de temperaturas adecuadas nos ha permitido conseguir secuencias de policloruro de vinilo en los copolímeros con grados de sindiotacticidad suficientemente diferentes para nuestro estudio, a pesar de que, como regla general, es más difícil obtener la estereorregularidad en la copolimerización.

### I- 2.3. Caracterización de los Copolímeros.

#### 1. Determinación del grado de estereorregularidad.

Una vez obtenidos los copolímeros de partida que describiremos en las secciones siguientes es necesario efectuar una detallada caracterización de los mismos.

Aparte de la pureza de los copolímeros, conseguida según las técnicas que describiremos en la Sección I- 3, los análisis realizados han sido los que reseñamos muy brevemente a continuación.

#### 1.- Determinación del grado de tacticidad.

Como se ha dicho en la sección I- 2.1., las relaciones de densidades ópticas:

$$\frac{A_{610 \text{ cm}^{-1}}}{A_{685 \text{ cm}^{-1}}} \quad \text{y} \quad \frac{A_{1428 \text{ cm}^{-1}}}{A_{1434 \text{ cm}^{-1}}}$$

son una medida de la proporción relativa de unidades sindio e isotácticas, aunque sería más exacto decir que el valor de

$$\frac{A_{610 \text{ cm}^{-1}}}{A_{685 \text{ cm}^{-1}}}$$

es una medida de la relación:

$$\frac{\text{nº de estructuras } S_{HH}}{\text{nº de estructuras } S_{CH}}$$

$S_{HH}$  y  $S_{CH}$  estando asociadas respectivamente a sindio y a isotacticidad.

Hemos utilizado así mismo un método para determinar el valor absoluto de la sindiotacticidad del PCV, basándonos en los trabajos de Germar y col., que miden la variación con la temperatura de la relación

$$\lambda = \frac{A_{1434 \text{ cm}^{-1}}}{A_{1428 \text{ cm}^{-1}}}$$

del polímero en solución (28). Como sabemos según Germar, las dos posibles conformaciones de las secuencias sindiotácticas tienen energías diferentes, y absorben a  $1428 \text{ cm}^{-1}$  y  $1434 \text{ cm}^{-1}$ . El grado de sindiotacticidad  $\alpha$ , por esta razón, se obtiene de la ecuación siguiente:

$$\alpha = \frac{1 - \exp(-E/RT)}{1 - \lambda} \quad (1)$$

donde los valores de  $\Delta E$ , entre las dos conformaciones sindiotácticas, se obtienen de  $\lambda_1$  y  $\lambda_2$  medidos a las temperaturas  $T_1$  y  $T_2$ .

$$\frac{\lambda_1 - 1}{\lambda_2 - 1} = \frac{1 - \exp(-\Delta E/RT_1)}{1 - \exp(-\Delta E/RT_2)}$$

En nuestra caracterización nos vamos a servir de los resultados obtenidos por Nakajima, con el fin de evitarnos el cálculo de  $\Delta E$  para el caso particular de cada PCV (31).

Para ello es preciso que en la ecuación (1) hagamos las siguientes transformaciones:

$$(1+\lambda) = 1 + \exp(-E/RT) ; \ln [(1+\alpha)\lambda - 1] = -\Delta E/RT$$

$$\ln \left( \frac{1}{(1-\alpha)\lambda} - 1 \right) = -\Delta E/RT$$

$$\text{Si } \frac{1}{(1-\alpha)\lambda - 1} = A \text{ (2), } \ln A = \frac{\Delta E}{RT} ; \log A = \frac{\Delta E}{2.3RT}$$

$$A = \text{antilog } \frac{\Delta E}{2.3RT} . \text{ Luego de (2) se obtiene}$$

$$\lambda = \frac{\frac{1}{A} + 1}{\alpha} - 1$$

Esta expresión permite representar la gráfica  $\alpha = f(1/\lambda)$  a partir de la cual es posible conocer  $\alpha$  para cada valor de  $1/\lambda$  medido sobre el espectro IR del PCV.

## 2.- Determinación de pesos moleculares.

Dada la heterogeneidad que caracteriza a los tamaños de las macromoléculas, la definición de un peso molecular presupone el haber escogido un determinado tipo de promedio estadístico en el recuento de los diversos tamaños moleculares. Los promedios utilizados más comúnmente para polímeros son el promedio en número  $\overline{M}_n$  y el promedio en peso  $\overline{M}_w$ :



$$\overline{Mn} = \frac{n_i \cdot M_i}{n_i} \quad \text{y} \quad \overline{Mw} = \frac{n_i \cdot M_i^2}{n_i \cdot M_i}$$

donde  $n_i$  es el número de macromoléculas de la especie  $i$ , que tienen un peso molecular  $M_i$  igual para todas.

La obtención de uno u otro promedio, al calcular experimentalmente el peso molecular de un polímero, depende del fundamento físico del método seguido en la determinación. Así, mediante el método osmométrico se obtiene el promedio en número; y con técnicas de medida de la "dispersión de la luz", el promedio en peso.

Las medidas de viscosidades de soluciones de polímeros, permiten a partir del cálculo de las viscosidades intrínsecas, y utilizando la ecuación viscosimétrica previamente establecida  $(\eta) = K \cdot M_v^a$ , deducir el promedio viscosimétrico:

$$\overline{Mv} = \left[ \frac{n_i \cdot M_i^{a-1}}{n_i \cdot M_i} \right]^{1/a}$$

### Osmometría

Esencialmente los métodos físicos de determinación de pesos moleculares se basan en las propiedades termodinámicas de las disoluciones diluidas. Puesto que las disoluciones poliméricas presentan desviaciones respecto del comportamiento termodinámico ideal, incluso a concentraciones muy bajas, es necesario extrapolar a dilución infinita

los resultados obtenidos a las más bajas concentraciones posibles.

En nuestros trabajos no era posible utilizar el procedimiento viscosimétrico por no existir ecuación específica para nuestros copolímeros. Por esta razón hemos tenido que servirnos de un método absoluto, el osmométrico.

Su fundamento reside en el hecho de que la actividad de un disolvente es disminuída por el efecto de la presencia de una cantidad pequeña de polímero. Esta pérdida de actividad es recuperada -hasta alcanzar su valor inicial -la unidad- al ejercer el disolvente sobre la disolución una presión  $\pi$  que se manifiesta al exterior cuando el disolvente y la disolución están separados por una membrana semipermeable.

Tratados termodinámicamente los cambios de actividad con la presión nos conduce a la expresión  $\pi/C = RT/M$  que es la ley de Van't Hoff.

Si realmente se cumpliera,  $\pi/C$  debería ser independiente de c e igual a  $RT/M$ .

## EXPERIMENTAL

### I- 3. Preparación de los Copolímeros

#### I- 3.1. Purificación de productos.

Iniciador . El azobisisobutironitrilo fué purificado de la forma siguiente: en un vaso de precipitados se preparó una disolución saturada del iniciador en metanol a una temperatura de 50°C. Una vez filtrada a vacío a través de una placa especial (fig. 8) se dejó cristalizar lentamente. La operación de cristalización se llevó a cabo dos veces consecutivas; el producto recogido en la última experiencia se secó en estufa de vacío a temperatura ambiente para evitar la descomposición del iniciador .

Monómeros . La purificación del Isobutileno se realizó mediante destilación en línea de alto vacío (fig.9) inmediatamente antes de ser utilizado en la copolimerización.

El Cloruro de Vinilo fué destilado igualmente en línea de alto vacío en todas la experiencias.

#### I- 3.2. Preparación del fumarato de dietilo.

En primer lugar se ensayaron los métodos existentes en la bibliografía (33) y no se obtuvieron resultados convincentes. Por esta razón se llevó a cabo la preparación por el método siguiente:

Una mezcla de un mol (116 grs.) de ácido fumárico y 5 moles (230 grs.) de alcohol etílico absoluto contenida en un matraz de 1l. -

provisto de refrigerante y colector de fracciones se calentó a la temperatura de reflujo con ácido sulfúrico concentrado (3 - 4 ml) como catalizador.

Una vez disuelto el ácido fumárico y sin dejar de calentar se añadieron 170 - 180 ml de tolueno para separar por destilación azeotrópica tolueno-etanol-agua que destila a 74-76°C, se recogió sobre carbonato sódico anhidro.

Cuando la temperatura del destilado alcanzó los 78°C aproximadamente se interrumpió la calefacción y se procedió a la separación del agua de la mezcla azeotrópica destilada (agitación fuerte seguida de filtrado). La mezcla tolueno-etanol se incorporó de nuevo al reactor de esterificación que se volvió a calentar el tiempo necesario para que la temperatura del destilado a su salida del reactor fuera de 80°C; en este momento se dió por terminada la reacción.

Con esta segunda fase de esterificación se logró llevar a cabo la reacción con rendimientos satisfactorios.

Una vez fría la mezcla reaccionante se añadieron 15-20 ml. de solución saturada de bicarbonato sódico con el fin de eliminar los restos de catalizador ácido ( $\text{SO}_4\text{H}_2$ ); el ester, extraído por filtración, fué purificado por destilación fraccionada a presión reducida, seguido de destilación en línea de alto vacío.

Con este procedimiento se consiguió un rendimiento del 90-95%.

La caracterización del producto se llevó a cabo por análisis elemental y por espectrografía de infrarrojo. Los resultados del análisis

sis elemental fueron los siguientes:

	% C	% H	% O
Teórico	55,814	6,967	37,219
Hallado	55,81	6,97	37,22

El espectro de infrarrojo del producto fué identificado en todas sus bandas mediante los datos bibliográficos; de esta forma se pudo comprobar la pureza del fumarato de dietilo obtenido.

### I- 3.3. Obtención del Bromuro de Vinilo

La operación se llevó a cabo en un reactor provisto de 3 salidas para gitación mecánica, embudo de bromo y refrigerante.

El reactor en el que previamente se han puesto 47 grs. de dibromoetano se calentó hasta alcanzar una temperatura de 80°C ; a esta temperatura y con la agitación en marcha, se dejó caer gota a gota la solución de etanolato sódico (17 grs.) en etanol 100 ml. depositada inicialmente en el embudo de bromo. Durante la reacción, mientras que el etanol se mantiene en el reactor por reflujo en el refrigerante, el bromuro de vinilo gaseoso pasa a través de este y es condensado en un matraz introducido en nitrógeno líquido.

El lavado del gas se llevó a cabo en un frasco lavador con agua destilada intercalado entre el reactor y el matraz de condensación.

La purificación del monómero se efectuó mediante destilación en

línea de alto vacío.

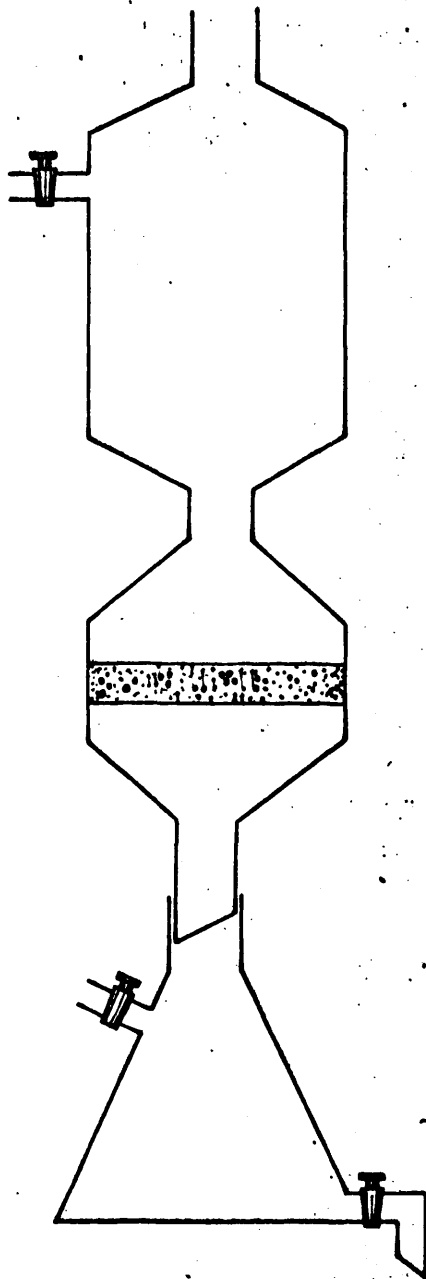


FIG. 8 , SISTEMA UTILIZADO PARA FILTRAR

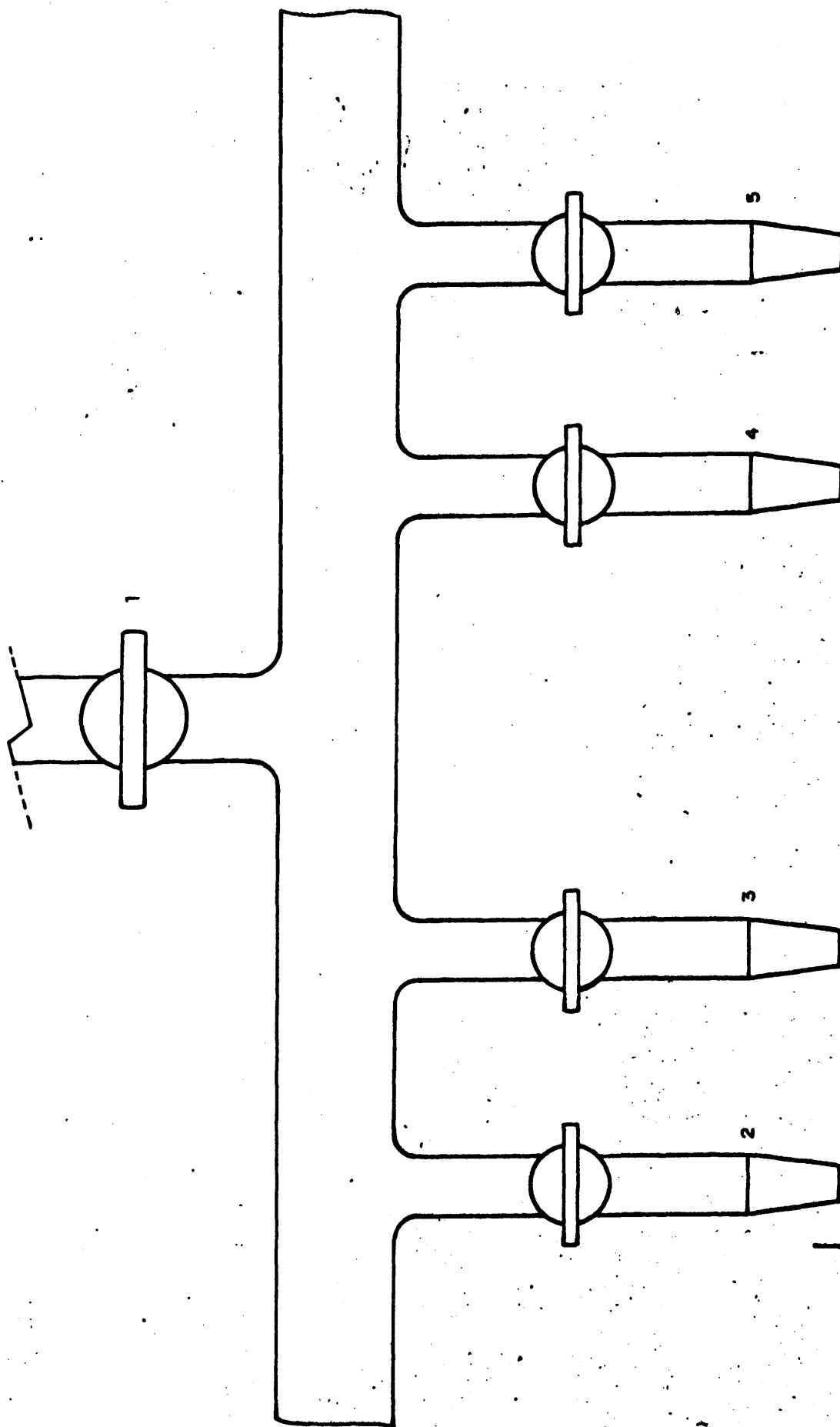


FIG. 9 . Zona de la línea de alto vacío utilizada en la destilación del monómero y llenado del reactor de polimerización .



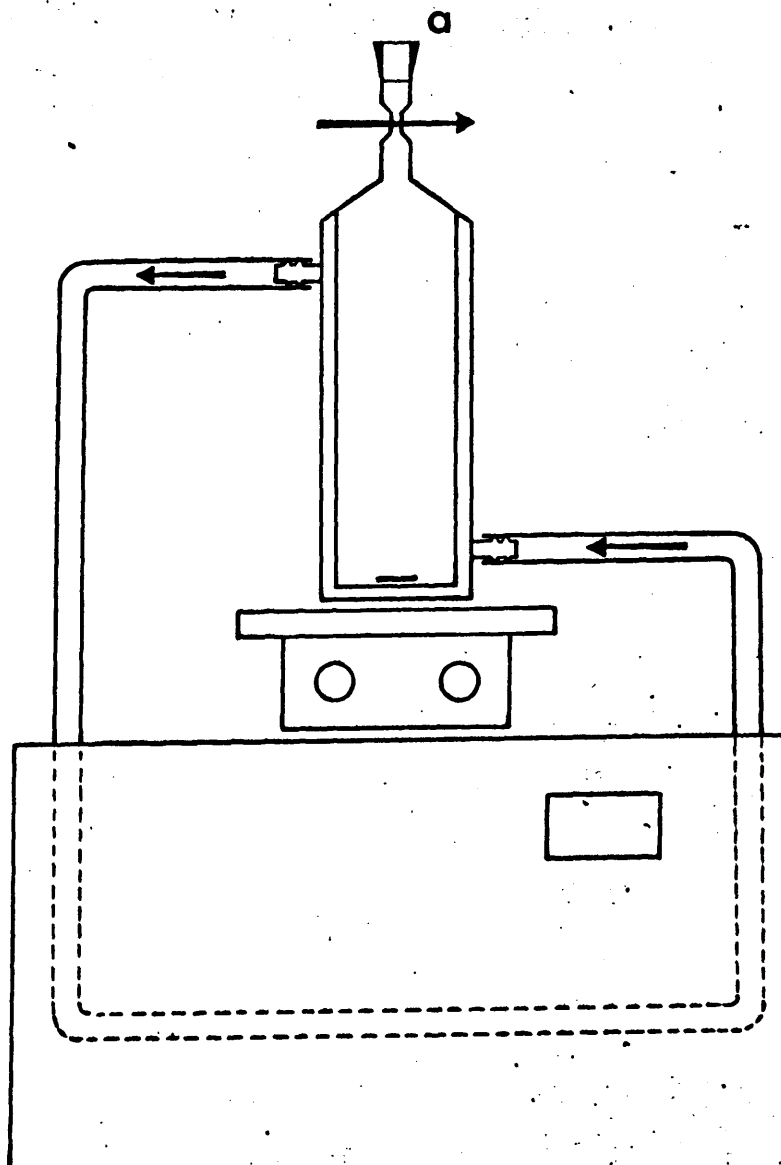


FIG. 10. REACTOR DE POLIMERIZACION

### I- 3.4. Copolimerización

#### Material Utilizado .-

- Línea de alto vacío con difusora de mercurio (fig. 9)
- Reactor de polimerización de doble camisa (fig. 10)
- Ultracriostato "Colora" para ensayos a baja temperatura
- Pistola de desecación a vacío.
- Lámpara de Rayos Ultravioleta (Phillips HP, 125 W, TYP 103153)
- Material diverso: Dewars, material de vidrio, agitadores magnéticos, etc.

#### Productos .-

- a - a ' Azobisisobutironitrilo (FLUKA)
- Cloruro de vinilo (REPOSA)
- Isobutileno (FLUKA)
- Fumarato de dietilo (preparado según I-3.2.)
- Bromuro de vinilo (preparado según I- 3.3.)
- Metanol

#### Procedimiento.

A la entrada "1" de la línea de alto vacío (fig. 9) se adapta el tubo de polimerización por la entrada "a" en el que previamente se había depositado la cantidad de iniciador fijada.

Manteniendo cerradas las llaves "2" y "3" se hace el vacío en el reactor de polimerización mientras se enfría con nitrógeno líquido el tubo de destilación (conectado a "2") que contiene el comonomero previamente pesado (isobutileno, fumarato de dietilo ó bromuro de vinilo).

Alcanzando el vacío en el reactor de polimerización que contiene la cantidad necesaria de iniciador y un agitador magnético se procede a abrir la llave "2" hasta alcanzar el alto vacío ( $10^{-6}$  mm Hg) en los dos recipientes.

Finalmente se realiza la destilación separando el Dewar que enfriaba al comonomero y cerrando la llave "1" con lo cual el producto pasa directamente al reactor de polimerización.

De igual forma se destila por la entrada "3" de la línea de alto vacío la cantidad adecuada de cloruro de vinilo.

El reactor de polimerización se cierra a la llama por un estrangulamiento previamente realizado en "a". Una vez el tubo cerrado, se procede a termostatar la masa de reacción a la temperatura de polimerización; esta operación se lleva a cabo con un Ultracriostato "Columbia" que bombea una corriente de metanol, a la temperatura conveniente, a través de la doble camisa del reactor.

Para llevar a cabo la polimerización a la temperatura programada, se utiliza la radiación ultravioleta capaz de producir radicales con el azobisisobutironitrilo a temperaturas incluso inferiores a  $-60^{\circ}\text{C}$ .

La operación se realiza haciendo incidir la radiación sobre el reactor termostatzado y agitando magnéticamente durante el tiempo necesario para obtener una conversión del 10% aproximadamente.

Como fuente de radiación se ha utilizado una lámpara de radiación ultravioleta PHILLIPS de 125W y vapor de mercurio a alta presión, alimentada de la red a través de un transformador de voltaje constante, una inducción y condensador apropiados y situada en posición fija delante del reactor de polimerización.

Después de la polimerización se abre el tubo enfriado con nitrógeno líquido, se dejan evaporar los restos de monómeros y se lava repetidas veces con metanol para eliminar los restos del iniciador que hubieran podido quedar.

El producto obtenido se seca en pistola de vacío a 50°C y de esta forma se procede ya a su caracterización.

En algunas reacciones, cuando la temperatura de polimerización era de 25°C se empleó el mismo método de copolimerización pero sin activar la descomposición del iniciador por radiación con luz Ultravioleta para así evitar que la reacción fuera excesivamente rápida.

En las tablas I, II y III damos las condiciones de polimerización así como los % de conversión obtenidos.

# T A B L A I

## Preparación de los copolímeros Cloruro de Vinilo - Fumarato de Dietilo

(Copolímeros F)<sup>a</sup>

<u>Copolímero</u>	<u>Iniciador (gr.)</u>	<u>Cloruro de Vinilo (gr.)</u>	<u>Fumarato de Dietilo (gr.)</u>	<u>Tª de poli- merizac. °C</u>	<u>Tiempo horas.</u>	<u>% Conversión</u>
F-1	0,14	40	0,3	25	20,5	10%
F-2	0,17	30	0,15	-30	17,5	"
F-3	0,10	30	0,20	25	17	"
F-4	0,15	45	0,50	-10	13	10%
F-5	0,17	50	0,20	-30	20	"
F-6	0,17	50	0,15	-38	20	"
F-7	0,17	50	0,20	-20	7	10%
F-8	0,17	50	0,15	-20	7	"
F-9	0,17	50	0,15	-20	7	"
F-10	0,14	40	0,15	-10	7	"
F-11	0,17	53	0,20	-10	7	10%
F-12	0,15	45	0,10	-10	7	"
F-13	0,17	50	0,125	-20	7	"
F-14	0,17	50	0,20	25	18	"
F-15	0,087	25	0,10	25	18,5	10%
F-16	0,134	40	0,20	25	15,5	"
F-17	0,17	50	0,10	-20	6,5	"

<sup>a</sup>

Iniciador:  $\alpha - \alpha'$  - Azobisisobutironitrilo

## T A B L A   I I

Preparación de los copolímeros Cloruro de Vinilo-Isobutileno. (Copolímeros I)<sup>a</sup>

<u>Copolímero</u>	<u>Iniciador (gr.)</u>	<u>Cloruro de Vinilo (gr.)</u>	<u>Isobutileno (gr.)</u>	<u>T<sup>a</sup> de poli meriz. °C.</u>	<u>Tiempo horas.</u>	<u>% Conversión</u>
I-1	0,10	24	6	25	3	10%
I-2	,,	27	5	25	4	"
I-3	,,	27	5	5	4,5	"
I-4	,,	26	4	25	3,5	"
I-5	0,10	25	5	25	40	10%
I-6	,,	25	5	-35	24	"
I-7	,,	27	3	25	2	"
I-8	,,	26,5	3,5	25	3,5	"
I-9	0,10	26	4	-10	20	10%
I-10	,,	27	3	-20	24	"
I-11	,,	27,5	2,5	25	2,5	"
I-12	,,	26	4	-30	26	"
I-13	0,10	28	2	25	3,5	10%
I-14	,,	28	2	-10	17	"
I-15	,,	28	2	-30	22	"

<sup>a</sup>

Iniciador:  $\alpha \alpha'$  Azobisisobutironitrilo

T A B L A    I I I

Preparación de los copolímeros Cloruro de Vinilo-Bromuro de Vinilo (Copolímeros B)<sup>a</sup>

<u>Copolímero</u>	<u>Iniciador (gr.)</u>	<u>Cloruro de Vinilo (gr.)</u>	<u>Bromuro de Vinilo (gr.)</u>	<u>Tª de poli- meriz. (°C)</u>	<u>Tiempo horas.</u>	<u>% Conversión</u>
B-1	0,090	26,07	3,03	25	15,5	10%
B-2	0,090	28,48	1,52	25	16	"
B-3	0,097	29,23	0,91	25	19	"
B-4	0,088	25,96	3,03	-30	21	10%
B-5	0,088	28,44	1,52	-30	18,5	"
B-6	0,090	29,23	0,91	-30	18	"

---

<sup>a</sup> Iniciador:  $\alpha - \alpha'$  Azobisisobutironitrilo

#### I- 4. Caracterización de los Copolímeros

##### I- 4.1. Copolímeros F. (Poli - cloruro de vinilo - fumarato de dietilo).

##### Curva de Calibrado

Dadas las dificultades iniciales para llevar a cabo análisis elementales reproducibles se decidió determinar una curva de calibrado para poder calcular la composición exacta de los copolímeros.

Estudiados los espectros de infrarrojos de los copolímeros se vió que las bandas a  $610\text{ cm}^{-1}$  (ver parte I-2) y a  $1735\text{ cm}^{-1}$  (vibración del grupo carbonilo del fumarato) eran muy adecuadas para la realización de la curva de calibrado, con la que pudiéramos conocer la composición del copolímero midiendo la relación de densidades ópticas a  $610\text{ cm}^{-1}$  y  $1735\text{ cm}^{-1}$ .

El fundamento de este tipo de calibrado es el siguiente:

La absorción  $A_x$  correspondiente a una determinada estructura viene dada por la ley de Lambert  $A_x = a_x \cdot b_x \cdot c_x$  donde  $a_x$ ,  $b_x$  y  $c_x$  son, respectivamente, el coeficiente de absorción molar, el espesor de la pastilla y la concentración. Para otra determinada estructura que en el espectro da lugar a otra banda distinta, la absorción será  $A_y = a_y \cdot b_y \cdot c_y$ . Teniendo en cuenta que en nuestro caso  $b_x = b_y$ , el cociente de ambas expresiones  $A_x/A_y = K \cdot c_x/c_y$  nos proporciona un método para determinar el contenido de las unidades correspondientes a las bandas x e y.

El problema se reduce, según esto, a preparar muestras de -



mezclas conocidas de los dos homopolímeros y a medir la relación de densidades ópticas  $A_x/A_y$  en el espectro de cada mezcla. En nuestro fué necesario realizar la homopolimerización del fumarato de dietilo, no descrita en la bibliografía. El procedimiento utilizado fué el siguiente:

#### Homopolimerización del fumarato de dietilo.

Un tubo de polimerización cargado con 20 g. de fumarato de dietilo y 0.2 g. de  $\alpha - \alpha'$  azodiisobutironitrilo se enfría con mezcla frigorífica acetona-metanol-nieve carbónica, después de hacer el vacío se introduce nitrógeno, repitiendo la operación vacío-llenado de nitrógeno dos ó tres veces. El tubo en atmósfera en atmósfera inerte se mantiene a 60°C durante 18 horas en un termostato. El polímero se recupera por precipitación con éter de petróleo. La purificación se lleva a cabo mediante reprecipitaciones sucesivas con el sistema acetona-éter de petróleo como disolvente-precipitante.

Como homopolicloruro de vinilo para la determinación de la curva de calibrado hemos utilizado un polímero obtenido en suspensión y sometido a repetidas operaciones de purificación y secado.

La tabla IV recoge la composición de las mezclas utilizadas para determinar en sus espectros de infrarrojo, (registrados en condiciones idénticas de temperatura, espectrofotómetro e incluso peso de KBr), los valores de las relaciones de densidades ópticas

$$\frac{A_{616 \text{ cm}^{-1}}}{A_{1735 \text{ cm}^{-1}}}$$

Representando estos valores frente a los de la composición se obtiene la curva de calibrado que reproducimos en la figura 11.

Para comprobar el grado de exactitud de la curva de calibrado anterior hemos determinado otra utilizando la espectrografía RMN (Resonancia Magnética Nuclear) que, como es sabido, proporciona la composición de las muestras de copolímero siempre que, como es el caso - del que estudiamos, su espectro presenta bandas independientes de cada componente del copolímero. La curva de calibrado obtenida a partir de los espectros RMN (Fig. 11) presenta pequeñas diferencias con respecto a la obtenida con los espectros de infrarrojo, que entran en los márgenes de error propios de la experiencia; por esta razón hemos adoptado la curva de calibrado determinada mediante la espectrografía infrarroja que tiene un número de puntos experimentales mucho mayor que la otra; esta circunstancia se debe al hecho de no disponer de un espectrógrafo RMN de alta resolución. Los espectros fueron registrados en un aparato Varian de 100 Mhz en la Universidad de Lovaina.

#### Determinación de la estereorregularidad.

Siguiendo la teoría explicada en nuestra sección I-2.3. se han determinado los valores relativos de los porcentajes de sindiotacticidad de los copolímeros midiendo las relaciones de densidades ópticas

# T A B L A   I V

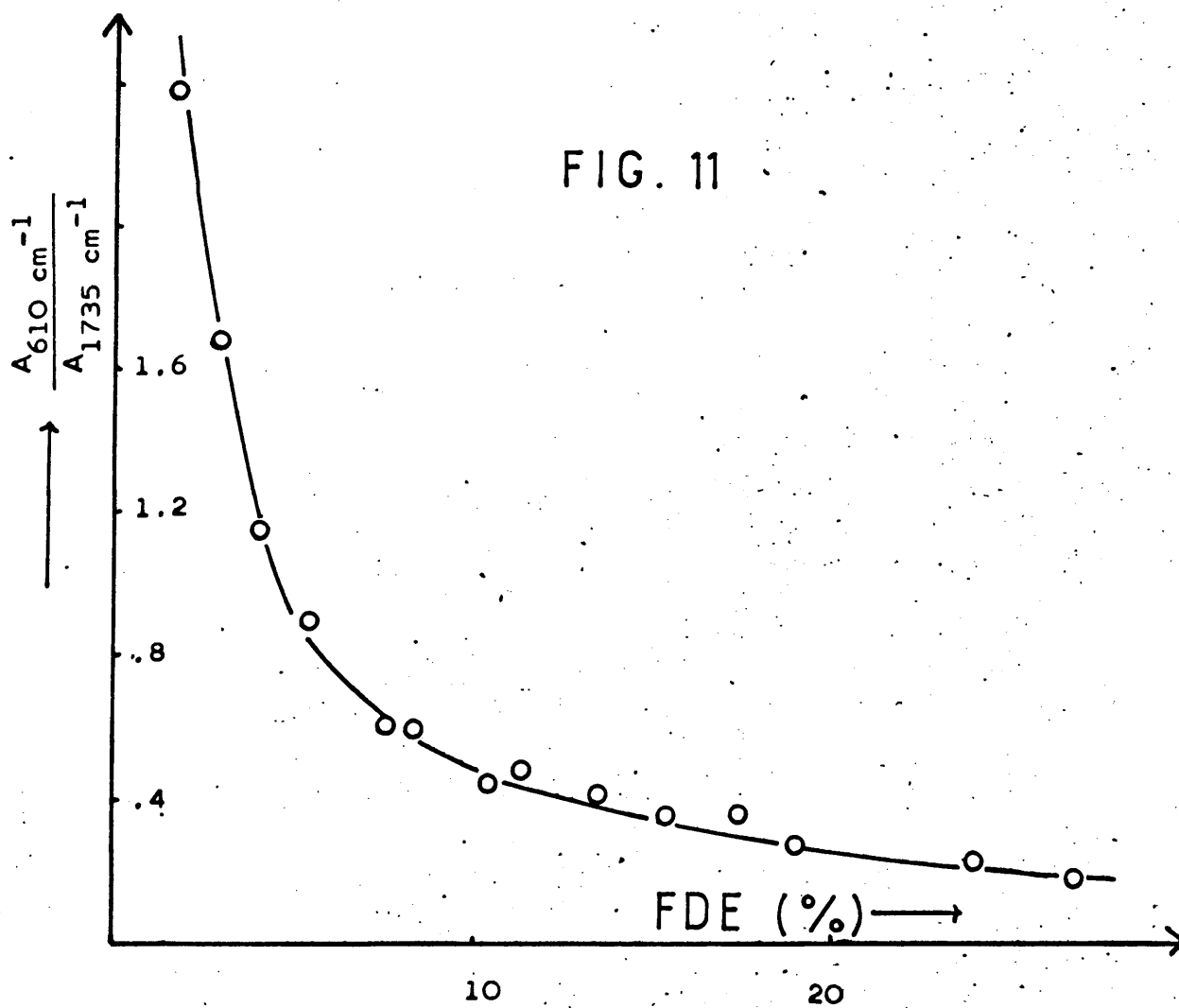
## Curva de Calibrado para los Copolímeros F

$F_1/F_2^a$	%Moles Fumarato de Dietilo	% Moles Cloruro de Vinilo	$\frac{A_{610 \text{ cm}^{-1}}}{A_{1735 \text{ cm}^{-1}}}$
1	26,6	73,4	0,206
1,09	25	75	0,18
1,27	22,15	77,85	0,252
1,53	19,1	80,9	0,27
1,72	17,4	82,6	0,364
2,0	15,34	84,66	0,363
2,3	13,6	86,4	0,42
2,857	11,25	88,75	0,489
3,14	10,34	89,66	0,446
3,43	9,56	90,44	0,55
4	8,3	91,7	0,61
4,6	7,3	92,7	0,59
6,49	5,3	94,7	0,89
8,7	4,0	96	1,14

<sup>a</sup>  
 $F_1$ : miligramos de PCV en la pastilla de KBr

<sup>a</sup>  
 $F_2$ : mgr. de Polidietilfumarato    "    "    "

FIG. 11



CURVA DE CALIBRADO PARA LOS COPOLIMEROS F.

$$\frac{A_{1428 \text{ cm}^{-1}}}{A_{1434 \text{ cm}^{-1}}}$$

Como queda explicado en la referida sección cuanto mayor es esta relación de densidades ópticas mayor es la proporción de sindiotacticidad de las secuencias de PCV en los copolímeros.

La medida de las densidades ópticas sobre los espectros se ha realizado por el método de la línea base utilizando siempre las líneas - que se indican en la figura 12.

Los valores de las relaciones

$$\frac{A_{1428 \text{ cm}^{-1}}}{A_{1434 \text{ cm}^{-1}}}$$

aparecen en la table V.

#### Viscosimetrías y pesos Moleculares .-

Las medidas de viscosidad se han realizado a 30°C y en ciclohexanona como disolvente. El método de determinación ha sido el clásico que utiliza un viscosímetro de nivel suspendido tipo Ubbelohde (34).

Las determinaciones de pesos moleculares se han realizado en un osmómetro Macrolab modelo 501, empleando como disolvente tetrahidrofurano, y a la temperatura de 25°C.

Los datos viscosimétricos y de pesos moleculares aparecen en la tabla V.

T A B L A   V

Características de los copolímeros F

Copolímero	$A_{615 \text{ cm}^{-1}}$	Moles de fumarato de dietilo (%)	$A_{1428 \text{ cm}^{-1}}$	$A_{615 \text{ cm}^{-1}}$	Peso Molecular
	$A_{1735 \text{ cm}^{-1}}$		$A_{1434 \text{ cm}^{-1}}$	$A_{685 \text{ cm}^{-1}}$	
F-1	0,73	6,4	1,10		
F-2	0,82	5,5	1,21	2,07	
F-3	0,89	5,0	1,09	1,835	
F-4	0,89	5,0	1,17	2,01	113.300
F-5	0,97	4,2	1,24	2,14	
F-6	1,14	4,0	1,25	2,12	104.000
F-7	1,15	4,0	1,20	2,06	
F-8	1,30	3,6	1,21	2,06	
F-9	1,36	3,5			
F-10	1,36	3,5	1,19	2,04	94.000
F-11	1,42	3,4	1,18	1,99	
F-12	1,48	3,2	1,19	2,048	120.000
F-13	1,59	3,0	1,19		
F-14	1,69	2,8	1,11	1,875	
F-15	1,74	2,7	1,10	1,89	112.000
F-16	2,17	2,0	1,13	1,87	148.000
F-17	2,72	1,6	1,23	2,05	87.000

I- 4.2. Copolímeros I. Copoli (cloruro de vinilo - isobutileno)

- Análisis .- La composición de los copolímeros ha sido determinada mediante análisis elemental orgánico de los porcentajes de Carbono, Hidrógeno y Cloro de los copolímeros utilizando para ello una Analizador Perkin Elmer modelo 240 con venadato de plata como absorbente de cloro. La determinación de éste se basó en la diferencia entre el 100% y la suma de los porcentajes de carbono e hidrógeno.

- Método de cálculo de la composición.- Una vez conocidos los tantos por ciento de los distintos elementos en los copolímeros, la proporción de unidades de isobutileno y de cloruro de vinilo podemos determinarla de la siguiente forma:

Si       $X = \% \text{ Moles de cloruro de vinilo en el copolímero}$   
           $Y = \% \text{ Moles de isobutileno}$                       "            "  
           $P = \% \text{ en peso de carbono}$                       "            "

y       $62,5 = \text{Peso molecular cloruro de vinilo}$   
           $56 = \text{Peso molecular isobutileno}$   
           $24 = \text{Nº gr. de carbono en 1 mol de cloruro de vinilo}$   
           $48 = \text{Nº gr. de carbono en 1 mol de isobutileno}$

podemos escribir la siguiente regla de tres:

$$\begin{array}{ccc} X \cdot 62,5 + Y \cdot 56 & \text{-----} & 24 X + 48 Y \\ 100 & \text{-----} & P \end{array}$$

y teniendo en cuenta que:

$$X + Y = 100 \text{ Moles}$$

llegamos a:

$$X = \frac{4800 - 56 P}{2400 - 6,5 P} \cdot 100 \quad \epsilon$$

$$Y = 100 - X$$

Simultáneamente se ha determinado la composición de los copolímeros a partir de los análisis de cloro mediante métodos químicos - (35). Dada la coincidencia de los resultados y la mayor exactitud del - analizador Perkin Elmer hemos utilizado siempre el método descrito. - Los resultados figuran en la Tabla VI.

- Viscosidades y Pesos Moleculares. Igual que en los copo-  
límeros anteriores se han efectuado cálculos viscosimétricos para dis-  
tintas parejas de copolímeros con objeto de comparar sus viscosidades  
intrínsecas, lo cual nos dará una idea de los pesos moleculares.

Las experiencias se realizaron a 30°C en tetrahidrofurano en  
un viscosímetro tipo Ubbelohde de nivel suspendido.

Igualmente se han calculado pesos moleculares en Osmómetro  
utilizando como disolvente tetrahidrofurano. Los resultados aparecen en  
la Tabla VI.



- Estereorregularidad. La determinación de la estereorregularidad se ha efectuado por medida directa en el espectro infrarrojo de la relación de densidades ópticas a  $1428\text{ cm}^{-1}$  y a  $1434\text{ cm}^{-1}$ . La técnica utilizada es la descrita en I- 4.1. (Tabla VI).

T A B L A VI

Características de los Copolímeros I

Copolímero	% Cloro	Moles de Isobutileno (%)	$A_{1428\text{ cm}^{-1}}$	$A_{615\text{ cm}^{-1}}$	Peso Molecular
			$A_{1434\text{ cm}^{-1}}$	$A_{685\text{ cm}^{-1}}$	
I- 1	51,4	10,5	1,02	1,72	
I- 2	51,74	9,8	1,025	1,74	
I- 3	52,13	9,1	1,13	1,86	27.200
I- 4	52,68	8,0	1,01	1,74	23.700
I- 5	52,74	7,9	1,05	1,73	
I- 6	53,42	6,6	1,26	2,04	
I- 7	53,34	6,75	1,07	1,77	19.500
I- 8	53,92	5,6	1,075	1,80	25.400
I- 9	53,97	5,6	1,16	1,97	
I- 10	54,19	5,1	1,21	2,02	22.900
I- 11	54,17	5,1	1,10	1,84	
I- 12	54,47	4,55	1,22	1,96	30.000
I- 13	54,67	4,20	1,11	1,82	26.000
I- 14	55,1	3,30	1,19	2,02	
I- 15		3,10	1,25	2,10	

I- 4.3. Copolímeros. E. Co (poli- cloruro de vinilo - bromuro de vinilo).

- Análisis. Como en el caso de los copolímeros I el análisis elemental orgánico nos ha servido para ver la composición de estos copolímeros. Mediante el análisis de carbono e hidrógeno, conocíamos por diferencia el contenido en cloro y bromo, con el cual se han obtenido las distintas composiciones de Bromuro de Vinilo presentes en los copolímeros;

- Método de cálculo de la composición. Siguiendo un procedimiento similar al utilizado para los copolímeros cloruro de vinilo-isobutileno, podemos plantear lo siguiente:

Siendo  $X = \% \text{ Moles de cloruro de vinilo en el copolímero}$

$Y = \% \text{ Moles de bromuro de vinilo}$  " "

$P' = \% \text{ en peso de (Cloro + Bromo)}$  " "

y  $62,5 = \text{Peso molecular Cloruro de Vinilo}$

$106,9 = \text{Peso molecular Bromuro de Vinilo}$

$35,5 = \text{Nº gr. de Cloro en 1 mol de Cloruro de Vinilo}$

$79,9 = \text{Nº gr. de Bromo en 1 mol de Bromuro de vinilo}$

podemos plantear la siguiente proporción:

$$X \cdot 62,5 + Y \cdot 106,9 \text{ ————— } X \cdot 35,5 + Y \cdot 79,9$$

100

—————  $P'$

y teniendo en cuenta que:

$$X + Y = 100$$

se obtiene:

$$X = \frac{7990 - 106,9 P'}{44,4 (100 - P')} 100$$

Esto nos permite conocer X (y por consiguiente Y) determinando experimentalmente P'. Los valores calculados aparecen en la Tabla - VII.

- Determinación de la estereorregularidad. El mismo procedimiento descrito anteriormente para los otros dos copolímeros ha sido empleado aquí para el cálculo de la sindiotacticidad, cuyos resultados pueden verse en la Tabla VII.

- Viscosimetrías y Pesos Moleculares. Se ha llevado a cabo su determinación por los métodos reseñados en I- 4.1. y I- 4.2.

Los resultados de esta sección I- 4.3. se exponen en la Tabla VII.

T A B L A   V I I

Características de los Copolímeros B.

Copolímero	% (Cloro - Bromo)	Moles bromuro de vinilo (%)	$\frac{A_{615}}{A_{685}}$	$\frac{A_{1428}}{A_{1434}}$	Peso Molecular
B - 1	59,04	7,6	1,72	1,12	29.700
B - 2	57,66	2,9	1,76	1,13	
B - 3	57,32	1,7	1,74	1,14	32.400
B - 4	58,59	6,8	1,97	1,245	40.500
B - 5	57,50	2,3	2,08	1,27	
B - 6	57,21	1,35	2,02	1,285	

## I- 5. RESULTADOS Y DISCUSION

En las tablas I, II y III que recogen las condiciones experimentales para la preparación de los copolímeros puede apreciarse que el intervalo de temperaturas de polimerización escogido va de  $-30^{\circ}\text{C}$  a  $+25^{\circ}\text{C}$ , estando limitada la temperatura más baja por las características del criostato "COLORA" utilizado. Este intervalo ha sido suficiente para nuestro propósito de variar la estereorregularidad de las secuencias de PCV de unas muestras a otras, como se explicará más adelante en esta sección. La temperatura más elevada ( $25^{\circ}\text{C}$ ) fué escogida con el fin de evitar polimerizaciones que, por ser demasiado rápidas, pudieran dar lugar a nuevos tipos de irregularidades debidas a reacciones de transferencia.

Es muy importante resaltar la buena reproductividad de la reacción; las experiencias hubieron de repetirse varias veces en las mismas condiciones para obtener cantidades apreciables de cada tipo de copolímero. Los copolímeros así obtenidos presentaban siempre las mismas características (peso molecular, estereorregularidad, velocidad de degradación, etc.); las pocas excepciones a esta regla eran siempre imputables a mal funcionamiento de la agitación que daba lugar a una irradiación irregular y por lo tanto a una especie de mezcla de copolímeros de características diferentes. Cuando esto sucedió, el copolímero fué desechado.

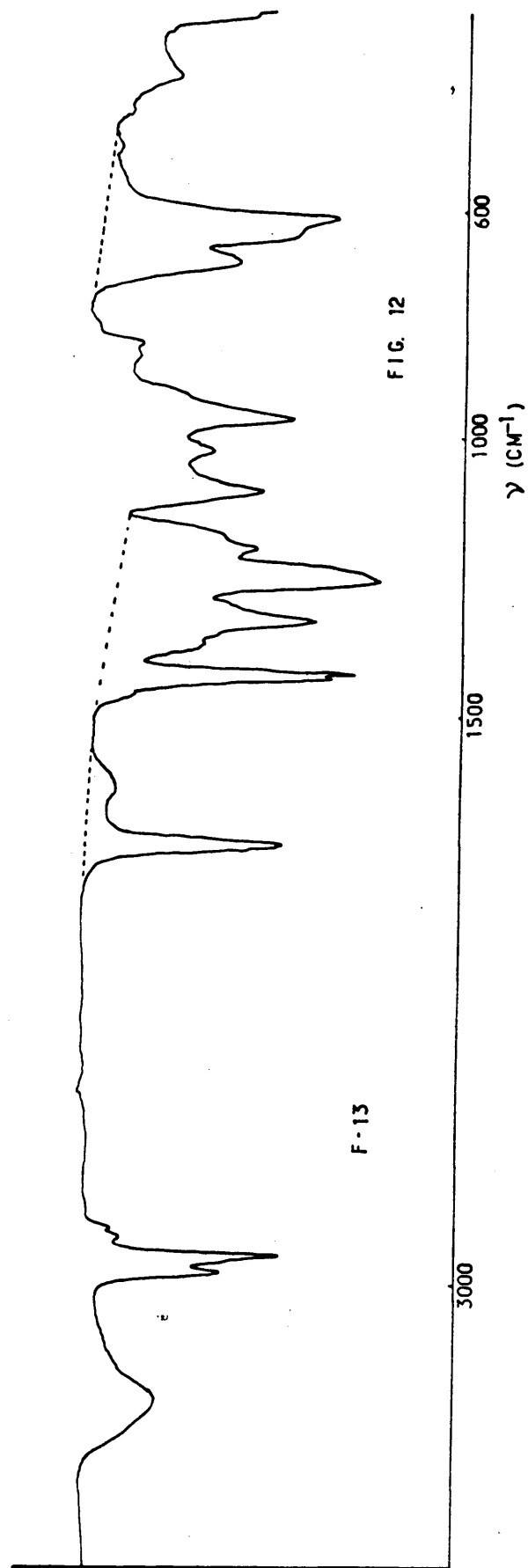
Dentro del intervalo de temperaturas utilizado, las relaciones de reactividad no varían de forma acusada; esta circunstancia ha -

permitido obtener parejas o series de copolímeros con igual composición y utilizando temperaturas diferentes. De esta forma ha sido posible variar el grado de estereorregularidad de las secuencias de - PCV de los copolímeros, sin influir al mismo tiempo en la composición de éstos. Nuestro objetivo principal se mostró realizable gracias a estos resultados.

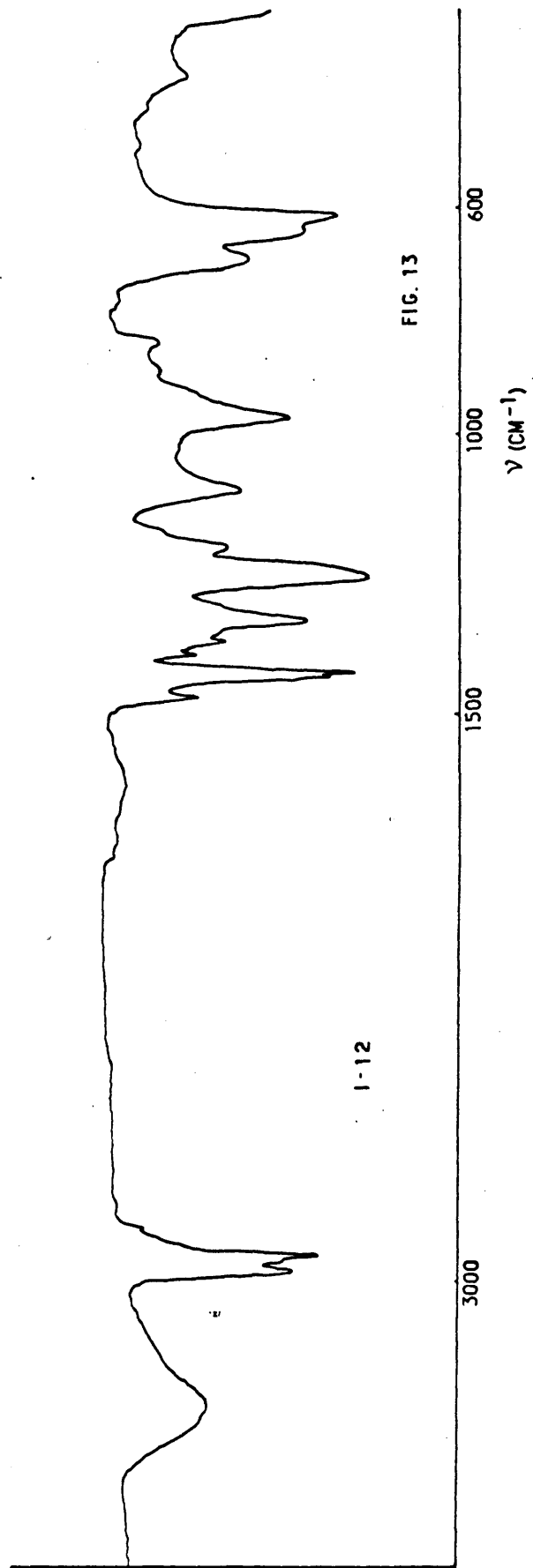
Existiendo en los copolímeros dos variables (proporción del comonómero y estereorregularidad) que pueden influir en la degradación y siendo nuestro propósito el estudio de una de ellas (la estereorregularidad) era preciso asegurar la absoluta constancia de la otra. En la sección I- 4 se han expuesto los métodos de determinación de la composición de los copolímeros que hemos utilizado. La concordancia de resultados obtenida con todos ellos nos permite asegurar que las parejas o series de copolímeros obtenidos (Tablas VIII, IX y X) tienen la misma composición.

Tanto las curvas de calibrado basadas en las espectrográficas de infrarrojo y de resonancia magnética nuclear (Copolímeros cloruro de vinilo-fumarato de dietilo) como las determinaciones a base de análisis elemental constituyen métodos precisos y reproducibles para deducir la composición exacta de los copolímeros. Así ha quedado explicado en la sección I- 4 precedente.

Las figuras 12, 13 y 14 reproducen los espectros de los copolímeros con fumarato de dietilo, isobutileno y bromuro de vinilo respectivamente.

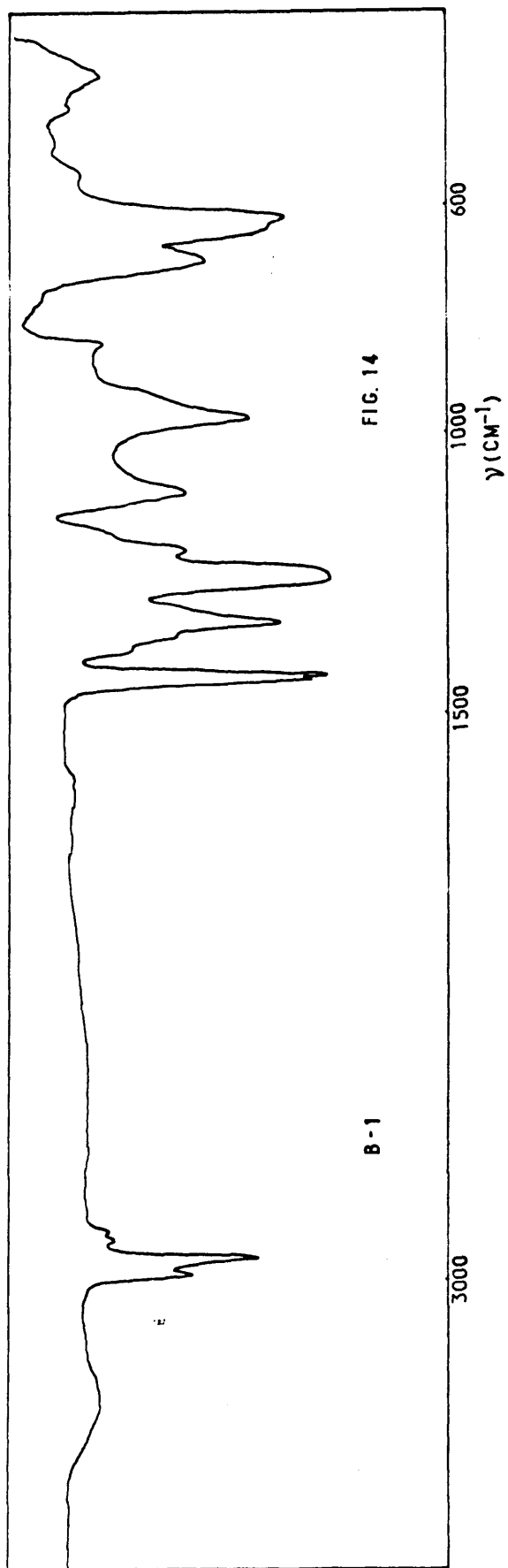






I-12

FIG. 13



El exámen de las figuras 15 y 16 (IR del PCV y del polifumarato) que reproducen los espectros de los dos homopolímeros y su comparación con el espectro de la figura 12 (copolímero cloruro de vinilo - fumarato de dietilo) muestra claramente que este último - corresponde perfectamente a un copolímero ya que en él se aprecia fácilmente que además de las bandas características del PCV, aparecen las propias del polifumarato.

Otro tanto ocurre con los copolímeros con isobutileno y con los de bromuro de vinilo.

Es interesante hacer algunas consideraciones sobre los espectros del copolímero con bromuro de vinilo sobre todo en lo que la introducción de este comonómero pueda afectar a la medida de la estereorregularidad de las porciones de PCV en la cadena del copolímero. La observación del espectro de polibromuro de vinilo (Fig. 17) muestra que las diferencias con respecto al del PCV no son excesivas como era de esperar. Es sabido que el enlace C-Br absorbe entre 500 y 600  $\text{cm}^{-1}$  mientras que el enlace C-Cl lo hace más bien entre 600 y 750  $\text{cm}^{-1}$ . Es lo que se observa en los espectros de los homopolímeros PCV y polibromuro de vinilo (Figuras 15 y 17). Por lo tanto, las bandas a 610 y 685  $\text{cm}^{-1}$  del espectro del copolímero cloruro de vinilo-bromuro de vinilo se deben a las secuencias de PCV exclusivamente. Las bandas entre 500 y 600  $\text{cm}^{-1}$  son muy débiles, debido al hecho de que la proporción de bromuro de vinilo es baja y de que la intensidad de estas bandas en el propio homopolibromuro de vinilo (Fig. 17), no es grande.

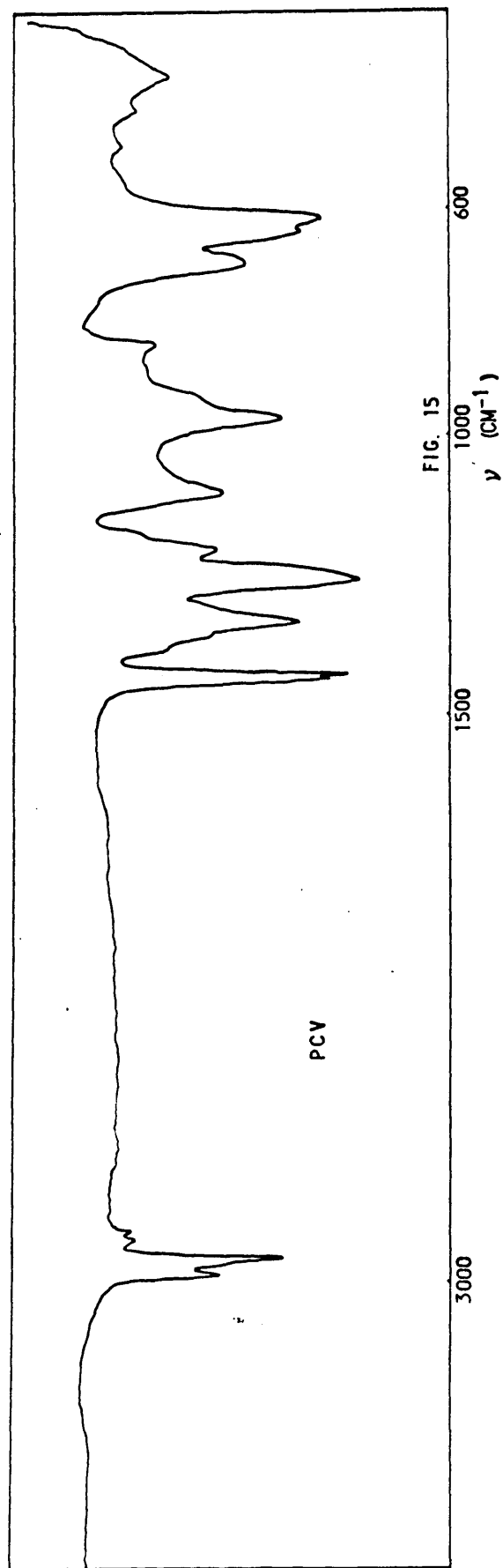
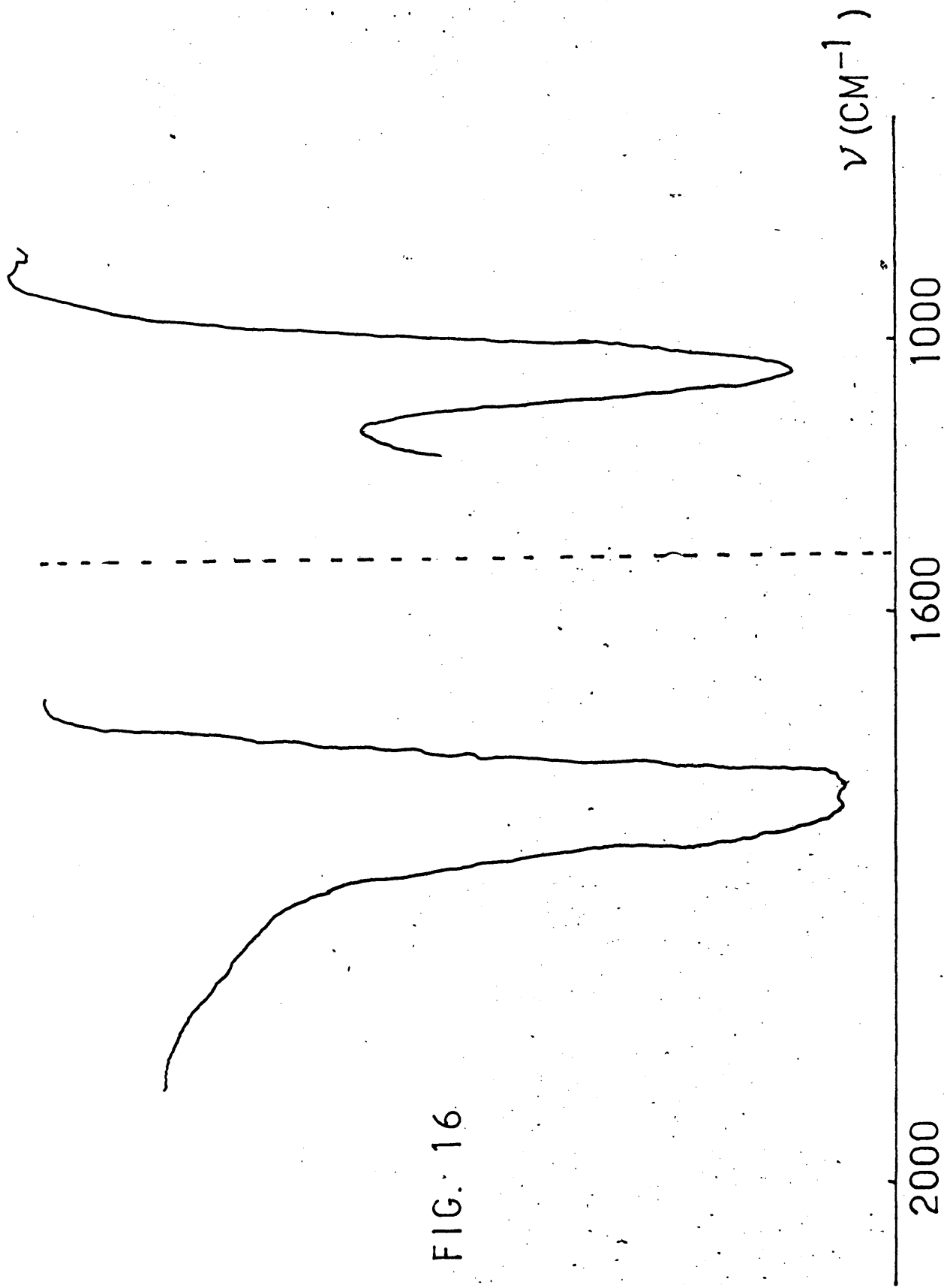
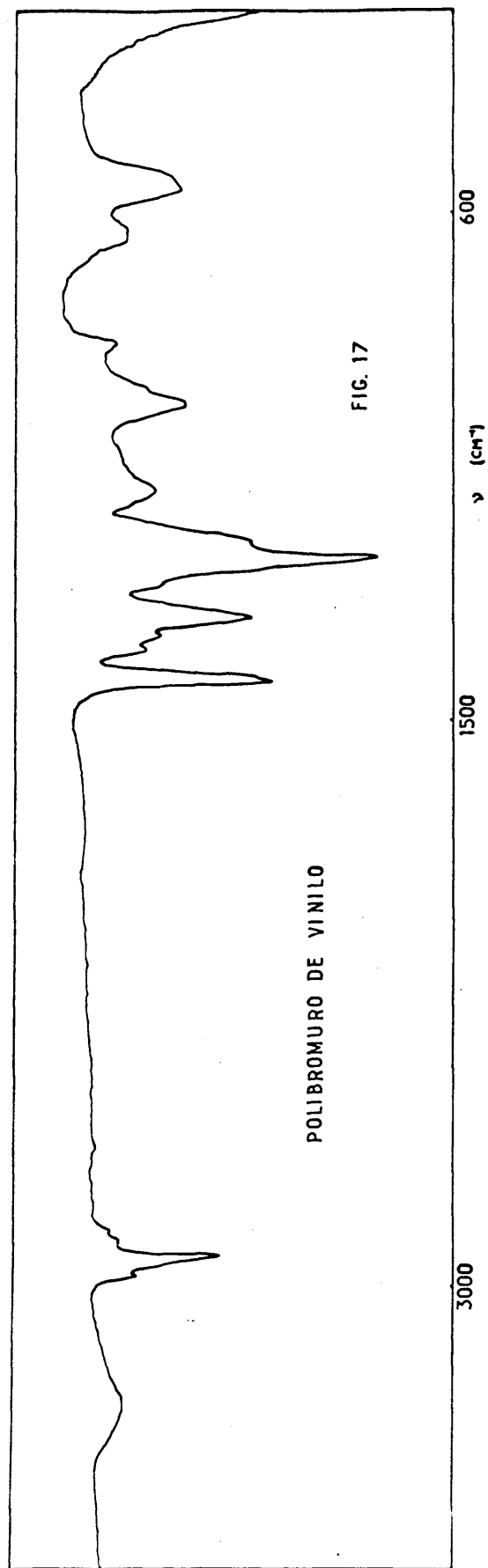


FIG. 15

FIG. 16



ESPECTRO IR DEL HOMOPOLIFUMARATO DE DIETILO



La absorción de los grupos  $-\text{CH}_2-$  y su relación con la microestructura no creemos que sea muy diferente para ambos homopolímeros. La posición de las bandas es la misma (Fig. 17) y su relación con la estereorregularidad en el caso del polibromuro de vinilo no parece ofrecer dudas ya que la relación de densidades ópticas

$$\frac{A_{1428 \text{ cm}^{-1}}}{A_{1434 \text{ cm}^{-1}}}$$

del espectro de infrarrojo varía con la temperatura de polimerización del bromuro de vinilo (36). Basándonos en estos hechos comprobados por nosotros hemos utilizado esta relación para medir el grado de sindiotacticidad en la serie de los copolímeros B. Aunque admitimos que el valor de esta relación de densidades ópticas está influida por la presencia de unidades  $-\text{CH}_2-$  correspondientes al bromuro de vinilo, la baja proporción de éste en el copolímero junto con el hecho de que sus posibilidades de estereorregularidad no deben diferir mucho de las del PCV, garantizan la relación entre el valor de

$$\frac{A_{1428 \text{ cm}^{-1}}}{A_{1434 \text{ cm}^{-1}}}$$

y la sindiotacticidad de las secuencias de PCV. Es evidente que para poder obtener resultados comparativos se requiere, aún más que en el caso de los restantes copolímeros estudiados, que la composición de -

TABLA VIII

Características de parejas de Copolímeros F de igual composición.

Copolífm.	$\frac{A_{615\text{ cm}^{-1}}}{A_{1735\text{ cm}^{-1}}}$	Moles de fumarato de dietilo (%)	$\frac{A_{1428\text{ cm}^{-1}}}{A_{1434\text{ cm}^{-1}}}$	$\frac{A_{615\text{ cm}^{-1}}}{A_{685\text{ cm}^{-1}}}$	Peso Molecular.
F-3	0,89	5,0	1,09	1,835	
F-4	0,89	5,0	1,17	2,01	113.300
F-5	0,97	4,2	1,24	2,14	
F-6	1,14	4,0	1,25	2,12	104.000
F-7	1,15	4,0	1,20	2,06	
F-12	1,48	3,2	1,19	2,048	120.000
F-14	1,69	2,8	1,11	1,875	
F-13	1,59	3,0	1,19		
F-15	1,74	2,7	1,10	1,89	112.000
F-16	2,17	2,0	1,13	1,87	148.000
F-17	2,72	1,6	1,23	2,05	87.000



TABLA IX

Características de parejas de Copolímeros I de igual composición

Copolím.	% Cloro	%Moles de Iso- butileno.	$\frac{A_{1428\text{cm}^{-1}}}{A_{1434\text{cm}^{-1}}}$	$\frac{A_{615\text{cm}^{-1}}}{A_{685\text{cm}^{-1}}}$	Peso Molecular
I-6	53,42	6,6	1,26	2,04	19.500
I-7	53,34	6,75	1,07	1,77	
I-8	53,92	5,6	1,075	1,80	25.400
I-9	53,97	5,6	1,16	1,97	
I-10	54,19	5,1	1,21	2,02	22.900
I-11	54,17	5,1	1,10	1,84	
I-12	54,47	4,55			
I-13	54,67	4,20			
I-14	55,1	3,30	1,19	2,02	
I-15	-	3,10	1,25	2,10	

TABLA X

características de áreas de Compuestos de Bde i ual com osición.

Ítem.	% Cloro - Bromuro.	Moles Bromuro de vinilo (%).	$\frac{A_{615\text{cm}^{-1}}}{A_{685\text{cm}^{-1}}}$	$\frac{A_{1428\text{cm}^{-1}}}{A_{1434\text{cm}^{-1}}}$	Peso Molecular
	59,04	7,6	1,72	1,12	29.700
	58,59	6,8	1,97	1,245	40.500
	57,66	2,9	1,76	1,13	
	57,50	2,3	2,08	1,27	
	57,32	1,7	1,74	1,14	32.400
	57,21	1,35	2,02	1,285	

cada pareja de copolímeros cloruro de vinilo-bromuro de vinilo sea la misma.

En cuanto al copolímero de vinilo-isobutileno, al no haber coincidencia de bandas en los espectros de los respectivos homopolímeros (Figuras 15 y 18) la caracterización no ofrece dificultades.

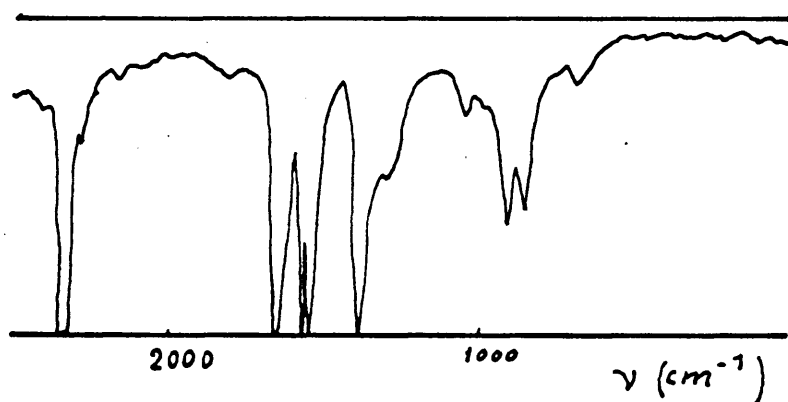


FIG. 18. ESPECTRO IR DEL POLIISOBUTILENO

Todas las bandas de los espectros de los copolímeros están perfectamente atribuidas y por otra parte no aparecen bandas que no correspondan al PCV  $\delta$  al comonomero correspondiente.

Todas las reacciones de copolimerización se han llevado a cabo a conversiones del orden del 10% (Tablas I, II y III). Las conversiones elevadas tienen los riesgos siguientes:

a) Siendo el polímero insoluble en el monómero, a conversiones superiores al 10%, la agitación es algo defectuosa como consecuencia de la aparición de precipitado; esto lleva consigo una acción irregular de la irradiación Ultravioleta ya que el movimiento de la masa reaccionante es más lento. La descomposición del iniciador para formar radicales por la acción de la luz Ultravioleta puede por otra parte sufrir variaciones. Hemos observado, en efecto, que cuando la agitación es defectuosa la homogeneidad del copolímero desde el punto de vista estructural no es buena.

b) Como es sabido (7) a conversiones elevadas las reacciones de transferencia se favorecen; ello lleva consigo la aparición de irregularidades de cadena (átomos de cloro en carbonos terciarios, enlaces dobles terminales, etc.) que pueden influir en la degradación de los copolímeros.

c) A conversiones superiores puede producirse el agotamiento del comonomero del cloruro de vinilo con lo que se obtendría un copolímero de estructura irregular ya que parte de la cadena a partir de la desaparición del comonomero estaría formada exclusivamente del policloruro de vinilo.

Parando las reacciones a porcentajes de conversión del 10% hemos eliminado los inconvenientes enumerados. Particularmente la presencia de comonómero en el filtrado al purificar los productos ha sido investigada en cada reacción por medio de la espectrografía de IR.

Otro factor a tener en cuenta a la hora de sacar conclusiones en la degradación de los copolímeros, son los pesos moleculares. Según la bibliografía (37) éstos influyen en la degradación cuando son bajos, pero a partir de determinados valores, no parece haber una gran influencia del peso molecular en la degradación. Aunque no hay concordancia de opiniones entre los diferentes autores, es indudable que la velocidad de degradación de los polímeros de cloruro de vinilo es prácticamente constante dentro de un amplio intervalo de pesos moleculares cuyo límite inferior sea bastante elevado (100.000 aproximadamente), y siempre, naturalmente, que no existan otros posibles factores que puedan influir en la degradación.

El método puesto a punto en nuestro laboratorio, basado en la acción conjunta de un iniciador ( $\alpha - \alpha'$ -azobisisobutironitrilo) y de la radiación ultravioleta se ha revelado del todo satisfactorio ya que ha permitido preparar polímeros de tacticidad bastante elevada y con pesos moleculares grandes. Estos resultados se han repetido perfectamente en la preparación de nuestros copolímeros (Tablas I, II y III).

Como ya hemos repetido varias veces en nuestra Memoria,

el aspecto más importante de esta parte del trabajo, es decir, la preparación de los copolímeros cuya degradación térmica ha de ser es -  
tudiada, es el de conseguir que copolímeros de igual composición y -  
preparados en condiciones exactamente iguales exceptuando la tempe-  
ratura, tengan tacticidad diferente en las secuencias de PCV, secuen  
cias que constituyen la mayor parte de los copolímeros.

En las tablas VIII, IX y X aparecen los valores de las rela  
ciones de densidades ópticas

$$\frac{A_{615 \text{ cm}^{-1}}}{A_{685 \text{ cm}^{-1}}} \quad \text{y} \quad \frac{A_{1428 \text{ cm}^{-1}}}{A_{1434 \text{ cm}^{-1}}}$$

para los tres grupos de copolímeros. En estas tablas se han agrupa-  
do los copolímeros (dos ó más) que tienen la misma composición con  
el fin de poder comparar mejor las diferencias de estereorregularidad.  
Como se explicó con todo detalle en la sección I-2, las citadas rela-  
ciones de densidades ópticas son una medida relativa de la proporción  
de sindiotacticidad en las secuencias de PCV.

Para resaltar mejor las diferencias estructurales reproducimos en las figuras 19, 20 y 21 las regiones  $500 - 700 \text{ cm}^{-1}$  y  $1350 - 1500 \text{ cm}^{-1}$  de los espectros de infrarrojo de algunas parejas de co-  
polímeros de igual composición y tacticidad diferente. En estas gráfi-  
cas se aprecia fácilmente que las diferencias de intensidad entre las  
parejas de bandas a  $615 \text{ cm}^{-1} - 685 \text{ cm}^{-1}$  y  $1428 \text{ cm}^{-1} - 1434 \text{ cm}^{-1}$

FIGURA 19

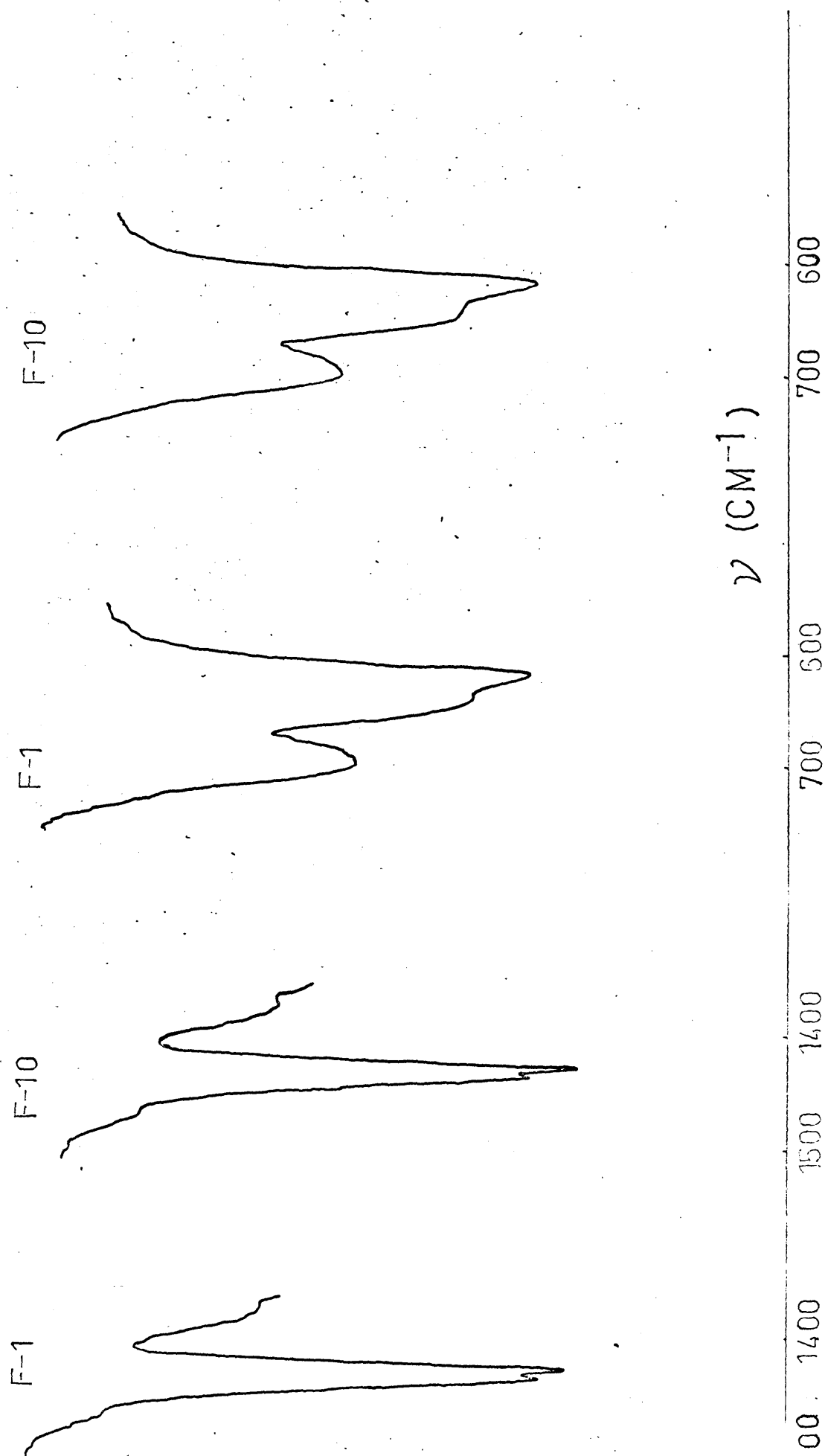


FIGURA 20

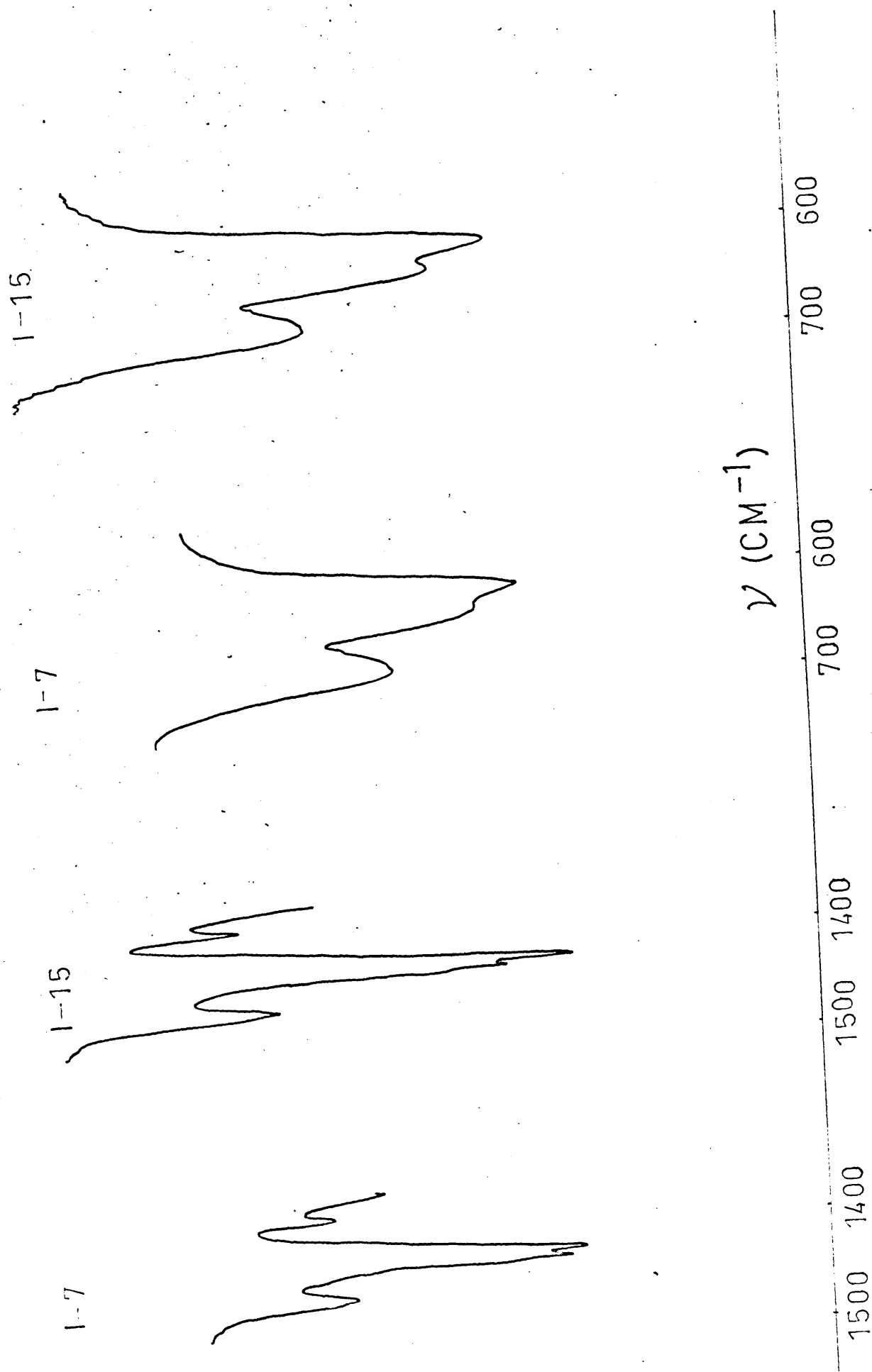
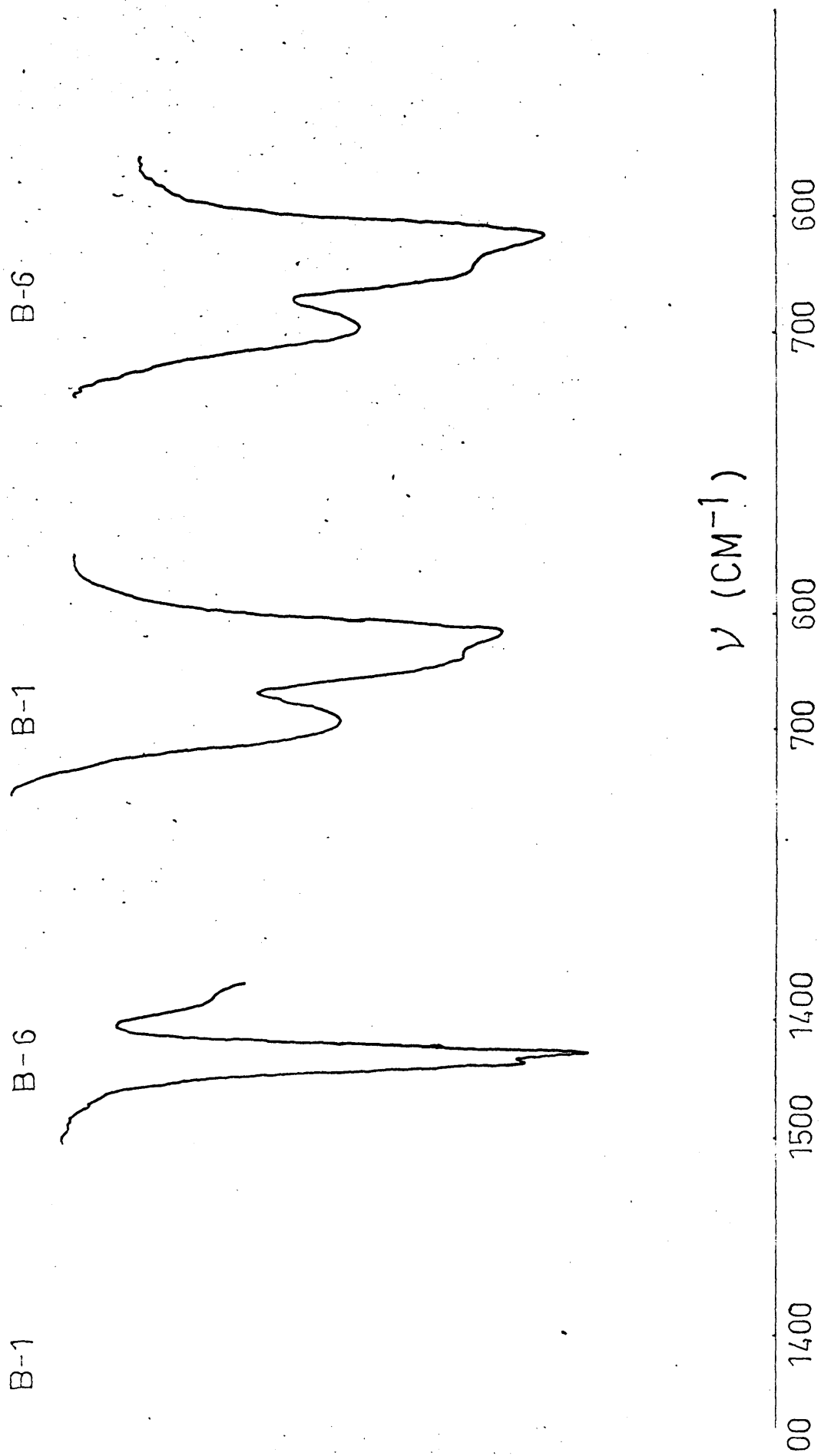




FIGURA 21



son tanto mayores cuanto más sindiotácticas son las partes de PCV en los copolímeros.

Es útil comparar los valores de las relaciones de densidades ópticas

$$\frac{A_{615 \text{ cm}^{-1}}}{A_{685 \text{ cm}^{-1}}} \quad \text{y} \quad \frac{A_{1428 \text{ cm}^{-1}}}{A_{1434 \text{ cm}^{-1}}}$$

con los porcentajes reales de sindiotacticidad correspondientes según Germer y col (28). El fundamento del estudio de Germer ha sido expuesto en la sección I-2.

Esta comparación (Tablas VIII, IX y X) aún teniendo en cuenta las limitaciones del trabajo de Germer, muestra que la estructura de los polímeros con valores de

$$\frac{A_{615 \text{ cm}^{-1}}}{A_{685 \text{ cm}^{-1}}} \quad \frac{A_{1428 \text{ cm}^{-1}}}{A_{1434 \text{ cm}^{-1}}}$$

tiene mayor porcentaje de estructuras sindiotácticas que isotácticas. Teniendo en cuenta cuanto se ha expuesto en I-2 sobre la tacticidad del PCV las unidades sindiotácticas, de menor energía y, por lo tanto más estables, deben agruparse lógicamente formando secuencias sindiotácticas tanto más largas cuanto mayor sea la proporción de sindiotacticidad global de los polímeros. Esta hipótesis no puede ser demostrada porque hasta el momento actual no se dispone de medio algu-

no que permita un cálculo, ni siquiera aproximado, de la distribución de secuencias. Sin embargo nosotros, de manera indirecta hemos aportado algo de esclarecimiento al problema. Como se verá a lo largo del trabajo, y en los resultados de otros del Instituto de Plásticos y Caucho ( 10, 16 y 21) hemos demostrado que la propagación de la degradación es más fácil en las secuencias sindiotácticas, si las hay, que en las iso ó heterotácticas. El estudio de la estructura de los copolímeros parcialmente degradados (capítulo III) ha puesto en evidencia que cuanto más sindiotáctico es el copolímero más largas son las secuencias de enlaces dobles que se forman en la degradación del mismo.

Los copolímeros de cada grupo o pareja cuyas características figuran en las referidas tablas VIII, IX y X no difieren entre sí más que en el grado de sindiotacticidad, que es lo que se pretendía en esta parte del trabajo.

## I- 6. CONCLUSIONES

De los resultados discutidos brevemente en la sección I- 5 se desprenden las conclusiones generales siguientes:

- a) El método experimental utilizado para crear sindiotacticidad en las secuencias de PCV y que con el homopolímero ya había dado resultados muy positivos, ha proporcionado en nuestro trabajo excelentes resultados. Las características de los copolímeros preparados son muy apropiadas para nuestro estudio ya que las posibles irregularidades de cadena capaces de influir en la degradación (objetivo del capítulo II), como pueden ser pesos moleculares, ramificaciones, insaturaciones debidas a reacciones de transferencia, etc., son las mismas para todos los copolímeros.
- b) El verdadero objetivo de este capítulo I se ha alcanzado plenamente. Como se aprecia en las tablas VIII, IX y X hemos conseguido parejas de copolímeros (en algunos casos una serie de ellos) que teniendo exactamente la misma composición, presentan grados de sindiotacticidad sensiblemente distintos. Sólo de esta forma ha sido posible realizar el resto de la investigación ya que, puede afirmarse que, las únicas diferencias sensibles entre los copolímeros de cada pareja o serie de copolímeros conciernen a la estereorregularidad que es el factor cuya influencia en la degradación térmica pretendemos

demostrar y medir.

En consecuencia, cuantas diferencias encontremos en el comportamiento de las parejas o series de copolímeros frente a la acción del calor (reacción de degradación en el capítulo II y estructura de los copolímeros degradados en el capítulo III) serán imputables a la estereoestructura de los mismos.

ESTUDIO DE LA DEGRADACION TERMICA DE LOS

COPOLIMEROS

CAPITULO II

## II- 1. Generalidades.

En la introducción y en la Sección I-1 se han expuesto los problemas del PCV como consecuencia de su degradación y los intentos realizados para su solución. Uno de ellos, el de Braun (38), ha utilizado como hemos visto los copolímeros de Cloruro de vinilo con Fumarato de dietilo, Isobutileno y Bromuro de vinilo para intentar demostrar las causas de la degradación del PCV. Es este el único tra-bajo en que se estudió por lo tanto la degradación de los copolímeros, aunque, como queda explicado en las partes anteriores de esta Memo-ria, su única conclusión útil es la de que la degradación en sus eta -pas iniciales es más rápida que en el homopolímero correspondiente .

Braun, como la casi totalidad de los investigadores que han trabajado sobre el problema de la degradación del PCV, no ha tenido en cuenta la microestructura de las partes de PCV en los copolímeros, aunque es evidente que en los estudiados por él el grado de tacticidad no debe ser muy diferente entre los distintos copolímeros preparados ya que las condiciones de la copolimerización han sido invariablemen-  
te las mismas.

Siendo nuestro objetivo ver la influencia de la tacticidad, hemos pretendido un estudio tan minucioso como fuese posible de la cinética de degradación térmica y de la estructura de los productos de -degradación utilizando los copolímeros preparados y analizados en el Capítulo I.

En el presente Capítulo II nos ocupamos de la degradación térmica y de su cinética comparando los resultados obtenidos para cada pareja o serie de copolímeros que tienen como única diferencia entre sí el grado de tacticidad.

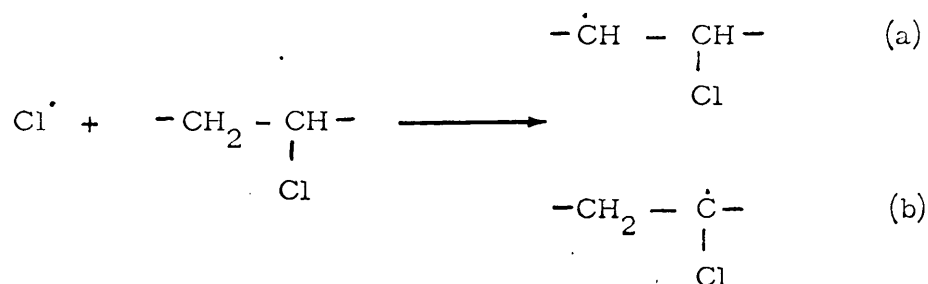
## II - 2. Fundamentos teóricos y plan de estudio.

El mecanismo de la degradación del PCV no ha sido descubierto hasta ahora a pesar de los numerosos trabajos realizados en todo el mundo. No es nuestra intención exponer en esta memoria un estudio bibliográfico del problema ya que sería demasiado extenso. Por otra parte, y puesto que se han obtenido en nuestro laboratorio resultados preliminares sobre los mecanismos de degradación del PCV, esta revisión general será presentada, junto con los resultados propios, en una tesis doctoral dedicada exclusivamente a la degradación térmica y a la deshidrohalogenación del homopolímero (16). Por esta razón nos limitamos aquí a señalar los dos mecanismos que parecen coexistir en la degradación: uno de naturaleza radical y otro más bien iónico.

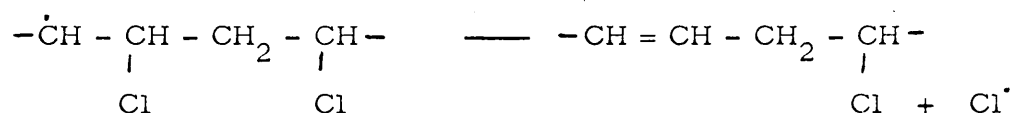
### - Mecanismo por vía radical

Un radical  $\text{Cl}^\cdot$  originado por rotura de un enlace  $\text{C}-\text{Cl}$  lábil (cuyo origen y existencia es un problema no resuelto), puede iniciar la degradación de la forma siguiente:

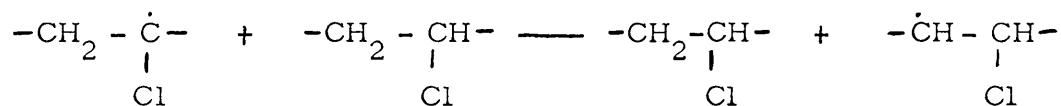




La propagación tendría lugar según el esquema siguiente para el radical (a):



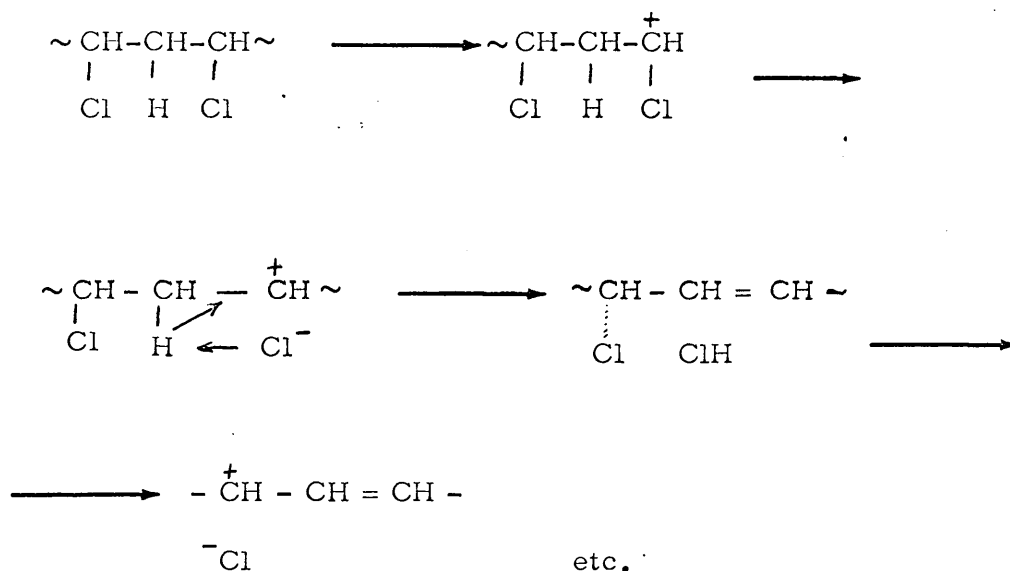
En cuanto al radical (b) puede dar lugar a reacciones de transferencia con una cadena de la forma siguiente:



La reacción de terminación tiene lugar por recombinación de dos cadenas radicales.

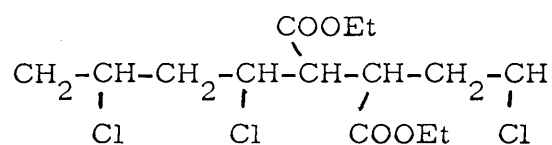
#### - Mecanismo Iónico

El mecanismo iónico puede suponerse de la siguiente forma (39):



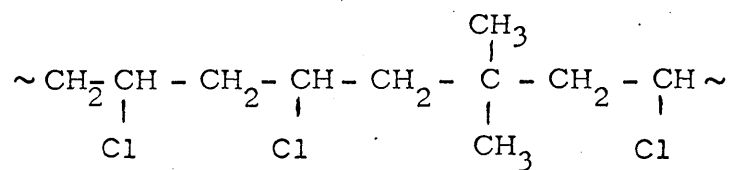
Es importante analizar la forma en que la introducción de un comonómero puede influir en la degradación.

Los únicos antecedentes bibliográficos (38 y 40) no han aportado ninguna aclaración a este problema como ya hemos dicho anteriormente. Estos autores han visto que la degradación de los copolímeros es tanto más rápida cuanto mayor es la proporción del comonómero del cloruro de vinilo; también han especulado sobre los posibles efectos inductivos de los grupos químicos de estos comonómeros. Por ejemplo, el grupo ester del copolímero Cloruro de Vinilo-Fumarato de Dietilo



dado su carácter electronegativo podría bloquear los enlaces CH en posición  $\alpha$  con respecto al ester (38).

En cuanto al copolicloruro de vinilo-isobutileno, el efecto inductivo de los grupos  $\text{CH}_3$  :



podría favorecer, según Braun, la degradación (38).

Por lo que respecta al copolímero Cloruro de Vinilo- Bromuro de Vinilo, es el único cuya mayor facilidad de degradación no parece ofrecer duda ya que el enlace  $\underset{\text{Br}}{\underset{|}{\text{C}}}-$  es más lábil y por lo tanto

la formación del radical  $\text{Br}^\bullet$  parece fácil en comparación con la del radical  $\text{Cl}^\bullet$  en el PCV.

Como veremos en la parte II-4 y en el Capítulo III, los efectos eléctricos posibles en los dos primeros copolímeros nos parecen contradictorios si se admite un sólo mecanismo (radical o iónico).

La presencia de unidades distintas a las del Cloruro de vinilo da lugar (38) a que las longitudes de las secuencias de enlaces dobles conjugados sean más cortas como lo demuestra el color de los copolímeros degradados (marrón claro). Este resultado es admisible puesto que las reacciones de propagación por cualquier mecanismo que tengan lugar no pueden progresar al llegar a las unidades del comonomero.

Es indudable que la parte más interesante de la degradación la constituyen las primeras etapas de la misma y que si la microestructura ha de jugar un papel importante en la degradación de los copolímeros (como parece ocurrir en el homopolímero) (10 y 16) lo más pro-

bable es que esta influencia sea más visible en las etapas iniciales - de la reacción puesto que en estas etapas es donde, lógicamente, tie ne lugar la degradación de las estructuras más inestables.

Estas razones nos han llevado al estudio de la cinética de la degradación hasta porcentajes no superiores al 0,3%. A tempera turas inferiores a 200°C, la degradación del PCV no da lugar a otro producto que el cloruro de hidrógeno. De esta forma se puede utili zar la medida de la conductividad de la solución acuosa del ClH des prendido en la reacción para seguir la degradación en función del - tiempo (Ver parte II-3).

Hay que advertir que la reacción de degradación lleva con- sigo dos etapas diferentes que son la iniciación y la propagación y que ambas dan lugar a cloruro de hidrógeno. No existe por el momento mo do alguno de separar ambas etapas; ni siquiera es posible predecir cuál de ellas puede ser la más lenta aunque lógicamente debe serlo la primera, y si se puede prescindir del ClH producido en la iniciación para los cálculos cinéticos. Los valores que se obtengan para los pa- rámetros cinéticos serán por lo tanto globales sin que por ahora sea posible saber qué parte de la energía de activación global corresponde a la iniciación o a la propagación.

La comparación de los parámetros cinéticos de cada pareja de copolímeros de igual composición y diferente tacticidad con sus es- tructuras una vez degradados a igual porcentaje, nos pareció desde el principio del trabajo de gran interés para tratar de diferencial la ini-

ciación de la propagación, y de esclarecer la influencia de la tactividad en ambas etapas de la degradación.

Esta parte de nuestro estudio requiere conversiones bajas ya que a porcentajes de degradación más elevados los polímeros degradados son insolubles y no es posible obtener el espectro Ultravioleta-Visible base para la determinación de su estructura.

Junto a las cinéticas de degradación hasta un 0,3%, se planificó el estudio de la cinética de degradación hasta un 10% para algunas parejas de copolímeros. Con ello se pretendía examinar si la degradación transcurre hasta porcentajes ya considerables siguiendo las mismas leyes que durante las etapas iniciales. Para seguir la cinética de estas reacciones el método conductimétrico fué igualmente elegido.

Además de las degradaciones a conversiones bajas, es interesante explorar la degradación total del polímero que, como es sabido (1-6), comprende dos etapas: la separación del total de ClH contenido en el polímero y la descomposición de la cadena.

Para el estudio es necesario el análisis termogravimétrico que consiste en medir la pérdida de peso de una muestra de polímero sometida a calentamiento programado en el horno de una termobalanza. El calentamiento puede realizarse a temperatura constante o a temperatura creciente linealmente con el tiempo.

Siendo los copolímeros objeto de estudio muy susceptibles a las primeras etapas de la degradación se escogió el método de la tem-

peratura creciente linealmente ya que el tiempo necesario para que la muestra alcance una temperatura determinada es demasiado largo para poder establecer un control adecuado de las etapas iniciales de la degradación. A pesar de que el cálculo cinético es mucho más simple en experiencias a temperatura constante es preferible por lo tanto el segundo método experimental.

Es de esperar, y nuestros resultados así lo confirman, - que las diferencias globales en la degradación total de los diferentes copolímeros no sean muy acusadas; esto no haría más que confirmar que la influencia de la microestructura hay que buscarla en las etapas iniciales de la degradación que, en definitiva, son las más importantes. Es evidente que la iniciación de la deshidrohalogenación térmica, aunque sea el verdadero problema del PCV, debe contribuir - poco a la producción total de ClH y por esta razón, puede pasar desapercibida en el análisis global de la cinética.

Más importante aún que el conocimiento de las energías globales de activación, es la comparación de las velocidades iniciales de degradación que es en definitiva el parámetro más directamente relacionado con la inestabilidad del PCV y probablemente con la tacticidad.

En efecto, mientras que no son de esperar grandes diferencias en los valores de las energías globales de activación (cuyo valor debe ser casi exclusivamente el de la energía de iniciación) puede suceder que la propagación (de baja  $E_a$ ) sea muy distinta según la estructura del polímero. La velocidad total se vería así muy influida.

Por esta razón la comparación de las velocidades de degr  
dación hasta un 0,3% determinadas para todos los copolímeros a la  
misma temperatura y en condiciones idénticas puede proporcionar una  
gran información sobre el comportamiento térmico de aquellos.

### II - 3. Experimental

Las degradaciones al 0,3% y al 10% así como la determinación de las velocidades de degradación de las parejas de copolímeros se han llevado a cabo midiendo el cloruro de hidrógeno desprendido en función del tiempo. Las reacciones se han realizado en un aparato cuyo esquema reproducimos en la Figura 22. Las partes esenciales del mismo son:

- Un termostato de aceite de silicona para mantener el reactor a la temperatura deseada.
- un termostato de agua para mantener la célula conductimétrica a la temperatura constante de 25° C.
- reactor y célula conductimétrica propiamente dichos.

El reactor consiste en un tubo de pyrex por cuya base entra el nitrógeno después de haber recorrido un espiral enrollado sobre las  $\frac{2}{3}$  partes del reactor (Ver figura 22); de esta forma el nitrógeno entra ya a la temperatura de reacción. Por la parte superior del reactor sale la corriente de  $N_2$  arrastrando el cloruro de hidrógeno que pasa a través de un tubo de pyrex a la célula conductimétrica. Esta consiste en un pequeño reactor doble camisa (para hacer circular por ella agua termotizada a 25°C) cuya cabeza presenta tres bocas destinadas respectivamente a la entrada del nitrógeno con el  $ClH$ , al electrodo del conductímetro y a la salida del nitrógeno una vez disuelto el  $ClH$ , procedente del reactor de degradación, en 50 ml. de agua destilada de conductividad conocida y calculada en cada experiencia .



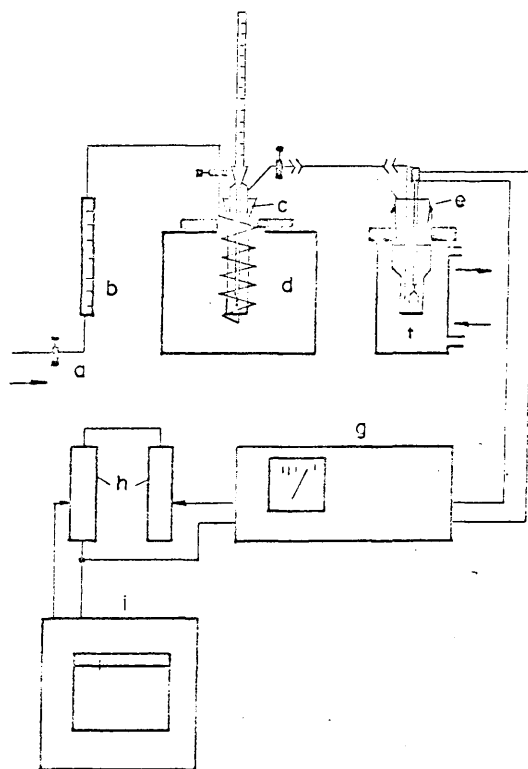


FIG. 22 . Aparatos para la medida del desprendimiento térmico del ClH del PCV. (a) Válvula para la regulación del flujo de Nitrógeno (b) Rotámetro (c) reactor de degradación (d) Termostato (e) célula para medida de conductividad (f) termostato para el agua de medida (h) resistencias (f) registro gráfico.

Las degradaciones térmicas hasta separación total de ClH se realizaron en una termobalanza Du Pont 950.

Este aparato consiste en una semi-microbalanza diseñada para medida de la evolución del peso de una muestra de material mientras es sometida a un calentamiento que puede ser a temperatura constante o variable linealmente. El aparato puede alcanzar la temperatura de 1200°C a velocidades de calentamiento comprendidas entre 0,5 y 30°C/minuto.

## II - 3.1. Medidas Conductimétricas

- Calibrado de la célula. El calibrado de la célula se llevó a cabo midiendo la conductividad de soluciones (50 ml) de ClH de concentración conocida. Las concentraciones utilizadas cubrían el intervalo entre 0 y  $3,2 \cdot 10^{-2}$  moles ClH/litro ya que esta última concentración es tal que 50 ml contienen el número de moles de ClH contenidos en 100 miligramos de PCV puro.

Por este procedimiento se determinó la curva de calibrado:

Conductividad -  $\frac{\% \text{ mol ClH}}{0.1 \text{ g. PCV}}$  que permite seguir con exactitud la

pérdida de ClH en función del tiempo de una muestra de copolímero que contiene 100 miligramos de PCV.

- Modo de operar. Una pequeña cápsula de pyrex con la cantidad de copolímero necesaria para contener 100 mgr. de PCV puro se introduce con unas pinzas largas en el fondo del reactor; éste se co-

necta a la célula para proceder a la expulsión del aire de todo el conjunto, mediante el paso de corriente de nitrógeno puro durante una hora, a la velocidad de 9 l./hora. El paso de nitrógeno con este caudal fijo se mantendrá hasta el final de la reacción ya que el ClH desprendido en el reactor es conducido a la célula que contiene inicialmente 50 ml. de agua.

Durante la operación anterior, los termostatos han alcanzado sus respectivas temperaturas de trabajo, es decir, la temperatura de degradación y la de 25°C para termostatar la solución acuosa de ClH.

A continuación, el conjunto reactor-célula se desliza a lo largo de su soporte común hasta que el reactor queda sumergido en el termostato. De esta forma la temperatura de reacción es alcanzada por la muestra casi inmediatamente.

A partir del momento de la inmersión del reactor se procede a leer los valores de la conductividad dados por la célula a intervalos de tiempos determinados, que pueden variar según el tipo de experiencia.

Las lecturas son transformadas en % moles de ClH/100 mgr. de PCV mediante la curva de calibrado. De esta forma se obtienen las gráficas cinéticas: Pérdida de ClH en función del tiempo.

#### - Cálculos.

##### 1) Velocidades de degradación a 180°C.

Para la comparación de las velocidades de las parejas de copolímeros se eligió el 0,3% Moles ClH/100 mgr. PCV como límite de de-

gradación.

Las gráficas experimentales (Figuras 23 a 26) son siempre líneas rectas por lo que el orden de reacción es cero. El cálculo de la velocidad de reacción se reduce al de la pendiente de las respectivas líneas rectas (Tablas XI, XII y XIII). Para evitar acumulación innecesaria de gráficas, sólo reproducimos en las figuras 23 a 26 las degradaciones de los copolímeros pertenecientes a parejas de igual composición y estereorregularidad diferente. Las Tablas XI, XII y XIII incluyen las velocidades de degradación de la totalidad de los copolímeros y las Tablas XIV, XV y XVI comprenden solamente los datos de los copolímeros cuyas degradaciones se expresan en la Figuras 23 a 26.

## 2) Cinética de degradación al 0,3%.

Lo mismo que hemos dicho para la velocidad de degradación a 180°C es válido en el caso de las cinéticas de degradación a varias temperaturas para pérdidas de ClH del 0,3% en Moles/100 mg. PCV.

Las constantes de velocidad vienen determinadas por las pendientes de las rectas experimentales a esas temperaturas.

El cálculo de las energías de activación se realiza de acuerdo con la ecuación de Arrhenius:

$$k = A \cdot e^{-\frac{E_a}{R T}} \quad ; \quad -\log k = -\log A + \frac{E_a}{2,3 R T}$$

Representando gráficamente  $-\log k$  frente al inverso de la temperatura absoluta se obtienen las energías de activación.

Las figuras 27, 28, 29, 30 y 31 representan la pérdida de ClH en función del tiempo a varias temperaturas para los diversos copolímeros F é I estudiados.

Los diagramas de Arrhenius correspondientes se representan en las Figuras 32, 33 y 34.

Las Tablas XVII y XVIII recogen los datos correspondientes a las figuras 27 a 34.

T A B L A   X I

Degradación a 180°C de los copolímeros F.

Copolímero	Composición % Moles   FDA <sup>a</sup>	$\frac{A_{1428 \text{ cm}^{-1}}}{A_{1434 \text{ cm}^{-1}}}$	$\frac{A_{615 \text{ cm}^{-1}}}{A_{685 \text{ cm}^{-1}}}$	$\frac{\% \text{ mol CH}}{\text{hora}} \cdot 10^2$
F - 1	6,4	1,10		2,0
F - 2	5,5	1,21	2,07	1,35
F - 3	5,0	1,09	1,835	1,60
F - 4	5,0	1,17	2,01	0,555
F - 5	4,2	1,24	2,14	0,99
F - 6	4,0	1,25	2,12	0,845
F - 7	4,0	1,20	2,06	0,50
F - 8	3,6	1,21	2,06	0,50
F - 9	3,5			0,65
F - 10	3,5	1,197	2,04	0,60
F - 11	3,4	1,18	1,99	0,54
F - 12	3,2	1,19	2,048	0,64
F - 13	3,0	1,19		0,54
F - 14	2,8	1,11	1,875	0,32
F - 15	2,7	1,10	1,89	0,27
F - 16	2,0	1,13	1,87	0,225
F - 17	1,6	1,23	2,05	0,64

---

<sup>a</sup>FDE : Fumarato de Dietilo

TABLA XII

Degradación a 180°C de los Copolímeros I.

Copolímero	Composición % Moles IBut <sup>a</sup>	$\frac{A_{1428\text{ cm}^{-1}}}{A_{1434\text{ cm}^{-1}}}$	$\frac{A_{615\text{ cm}^{-1}}}{A_{685\text{ cm}^{-1}}}$	$\frac{\% \text{mol ClH}}{\text{hora}} \cdot 10^2$
I - 1	10,5	1,02	1,72	1,275
I - 2	9,8	1,025	1,74	1,57
I - 3	9,1	1,13	1,86	
I - 4	8,0	1,01	1,74	2,58
I - 5	7,9	1,05	1,73	1,16
I - 6	6,6	1,26	2,04	1,20
I - 7	6,75	1,07	1,77	0,80
I - 8	5,6	1,075	1,80	1,51
I - 9	5,6	1,16	1,97	1,70
I - 10	5,1	1,21	2,02	1,20
I - 11	5,1	1,10	1,84	0,92
I - 12	4,55	1,22	1,96	1,62
I - 13	4,2	1,11	1,82	0,61
I - 14	3,3	1,19	2,01	0,66
I - 15	3,1	1,25	2,10	2,18

---

<sup>a</sup>IBut : Isobutileno

T A B L A    XIII

Degradación a 180°C de los Copolímeros B.

Copolímero	Composición % Moles BrV <sup>a</sup>	$\frac{A_{1428\text{ cm}^{-1}}}{A_{1434\text{ cm}^{-1}}}$	$\frac{A_{615\text{ cm}^{-1}}}{A_{685\text{ cm}^{-1}}}$	$\frac{\% \text{ mol ClH}}{\text{horas}} \cdot 10^2$
B - 1	7,6	1,12	1,72	0,45
B - 2	2,9	1,13	1,76	0,31
B - 3	1,7	1,14	1,74	0,214
B - 4	6,8	1,245	1,97	3,0
B - 5	2,3	1,27	2,08	2,6
B - 6	1,35	1,285	2,02	2,25

<sup>a</sup> BrV: Bromuro de Vinilo



# T A B L A    XIV

Características de parejas de copolímeros F de igual composición. Degradación a 180°C.

Copolímero	Composición % moles FDE <sup>a</sup>	$\frac{A_{1428 \text{ cm}^{-1}}}{A_{1434 \text{ cm}^{-1}}}$	$\frac{A_{615 \text{ cm}^{-1}}}{A_{685 \text{ cm}^{-1}}}$	$\frac{\% \text{ mol ClH}}{\text{hora}} \cdot 10^2$
F - 3	5,0	1,09	1,835	1,60
F - 4	5,0	1,17	2,01	0,555
F - 5	4,2	1,24	2,14	0,99
F - 6	4,0	1,25	2,12	0,84
F - 7	4,0	1,2	2,06	0,50
F - 12	3,2	1,19	2,048	0,64
F - 14	2,8	1,11	1,875	0,32
F - 13	3,0	1,19		0,54
F - 15	2,7	1,10	1,89	0,27
F - 16	2,0	1,13	1,87	0,225
F - 17	1,6	1,23	2,05	0,64

<sup>a</sup> FDE: Fumarato de dietilo

T A B L A    X V

Características de parejas de copolímeros I de igual composición. Degradación a 180°C

Copolímero	Composición % Moles IBu <sup>a</sup>	$\frac{A_{1428 \text{ cm}^{-1}}}{A_{1434 \text{ cm}^{-1}}}$	$\frac{A_{615 \text{ cm}^{-1}}}{A_{685 \text{ cm}^{-1}}}$	$\frac{\% \text{ moles ClH}}{\text{hora}} \cdot 10^2$
I - 6	6,6	1,26	2,04	1,20
I - 7	6,75	1,07	1,77	0,80
I - 8	5,6	1,075	1,80	1,51
I - 9	5,6	1,16	1,97	1,70
I - 10	5,1	1,21	2,02	1,20
I - 11	5,1	1,10	1,84	0,92
I - 12	4,55	1,22	1,96	1,62
I - 13	4,20	1,11	1,83	0,61
I - 14	3,3	1,19	2,02	0,66
I - 15	3,1	1,25	2,10	2,18

---

<sup>a</sup>  
IBu : Isobutileno

T A B L A    XVI

Características de parejas de Copolímeros B de igual composición. Degradación a 180°C

Copolímero	Composición % Moles BrV <sup>a</sup>	$\frac{A_{1428 \text{ cm}^{-1}}}{A_{1434 \text{ cm}^{-1}}}$	$\frac{A_{615 \text{ cm}^{-1}}}{A_{685 \text{ cm}^{-1}}}$	$\frac{\% \text{ Moles CHH}}{\text{hora}} \cdot 10^2$
B - 1	7,6	1,12	1,72	0,45
B - 4	6,8	1,245	1,97	3,0
B - 2	2,9	1,13	1,76	0,31
B - 5	2,3	1,27	2,08	2,6
B - 3	1,7	1,14	1,74	0,214
B - 6	1,35	1,285	2,02	2,25

---

<sup>a</sup> BrV: Bromuro de Vinilo

T A B L A   X V I I

Datos cinéticos de la degradación al 0,3%. Copolímeros F.

Copolí- mero .	Composición % Moles de FDE	$\frac{A_{1428}}{A_{1434}}$	$\frac{A_{615}}{A_{685}}$	$k_1$	$k_2$	$k_3$	$k_4$	$E_a$	$\frac{\text{Kcal}}{\text{mol}}$
F-3	5,0	1,09	1,835	0,74	1,6	2,6		22	
F-4	5,0	1,17	2,01	0,305	0,55	0,87	1,50	22	
F-5	4,2	1,24	2,14	0,397	0,99	1,45	2,68	23	
F-6	4,0	1,25	2,12		0,84	1,36	2,55	25	
F-7	4,0	1,2	2,06	0,258	0,50	0,76	1,46	24,5	
F-12	3,2	1,19	2,048	0,25	0,64	1,26	1,88	26	
F-14	2,8	1,11	1,875	0,175	0,32	0,62	1,04	25,5	
F-16	2,0	1,13	1,87		0,225	0,424	0,87	28	
F-17	1,6	1,23	2,05	0,347	0,64	1,50	2,065	27,5	
F-1	6,4	1,10		1,303	2,0	3,33		21	

$k_1, k_2, k_3, k_4$  : Constantes de velocidad de pérdida de ClH  
a 170, 180, 190 y 200°C respectivamente.

$\frac{\text{mol ClH}}{\text{hora}} \cdot 10^2$

FDE: Fumarato de Dietilo

T A B L A XVIII

Datos cinéticos de la degradación térmica al 0,3%. Copolímeros I.

Copolímero	Composición % Moles IBu	$\frac{A_{1428}}{A_{1434}}$	$\frac{A_{615}}{A_{685}}$	$k_1$	$k_2$	$k_3$	$k_4$	$E_a$ $\frac{\text{Kcal}}{\text{mol}}$
I-10	5,1	1,10	1,84		0,50	0,92	1,64	24
I-11	5,1	1,21	2,02		0,86	1,20	2,90	
I-14	3,3	1,19	2,01		0,33	0,66	1,30	28,5
I-15	3,0	1,25	2,10		1,80	2,18	3,60	
I-8	5,6	1,08	1,79		0,67	1,51	2,88	29
I-9	5,6	1,16	1,97			1,70		
I-2	9,8	1,025	1,74	0,69	0,95	1,57	1,82	18
I-1	10,5	1,02	1,72		1,16	1,28		
I-13	4,2	1,11	1,82		0,25	0,62	0,97	25

$k_1, k_2, k_3, k_4$ : Constantes de velocidad de pérdida de ClH a  
170, 180, 190 y 200°C respectivamente.  $\frac{\text{mol ClH}}{\text{hora}} \cdot 10^2$

IBu: Isobutileno

3) Cinéticas de degradación al 10%.

En este caso nos encontramos con un problema debido a que - las gráficas experimentales : % Moles de ClH desprendidos-tiempo, no siguen generalmente una línea recta. Como es lógico no conocemos el - orden de reacción y para la determinación de las constantes de veloci - dad hemos elegido un procedimiento descrito en la bibliografía (41) que consiste en ir midiendo velocidades instantáneas a diferentes porcenta - jes de degradación. Representando gráficamente la velocidad de degra - dación en función del % de pérdida de ClH se observa que la velocidad aumenta o disminuye progresivamente (según el tipo de curva experimen - tal) hasta un punto en que ya lo hace de forma constante.

La intersección de las rectas obtenidas (ejemplo figura 35) - con el eje de ordenadas es lo que se toma como constante de velocidad - inicial para cada polímero y temperatura.

La determinación de las energías de activación, una vez cono - cidas las constantes de velocidad mediante este procedimiento, no ofrece problemas y se efectuó de la misma forma que hemos indicado anterior - mente ( Ecuación de Arrhenius).

Los resultados quedan expresados en las Figuras 36 a 40 - (pérdida de ClH en función del tiempo); 41 y 42 (diagramas de Arrhenius) y en las Tablas XIX y XX.

TABLA XIX

Datos cinéticos de la degradación térmica al 10%. Copolímeros F.

Copolím.	Composición (%Moles FDE)	$\frac{A_{1428}}{A_{1434}}$	$\frac{A_{615}}{A_{685}}$	$k_1$	$k_2$	$k_3$	$k_4$	$E_a \frac{\text{Kcal}}{\text{mol}}$
F-3	5,0	1,09	1,835	0,40	0,79	1,38	3,16	23
F-4	5,0	1,17	2,01	0,34		1,26	1,94	23
F-16	2,0	1,10	1,87		0,32	0,78	1,95	38
F-17	1,6	1,23	2,05		0,355	1,04	2,40	40
F-7	4,0	1,2	2,06		0,93	1,10	1,84	27
F-6	4,0	1,25	2,12	1,85	4,62	9,0	15,8	26,5
F-5	4,2	1,24	2,14		0,97	1,78	3,27	25
F-1	6,4	1,10			1,65	3,3	7,0	27

$K_1, k_2, k_3, k_4$ : Constantes de velocidad de pérdida de ClH a  
170, 180, 190 y 200°C respectivamente.

FDE: Fumarato de dietilo.

TABLA XX

Datos cinéticos de la degradación térmica al 10%. Copolímeros I.

Copolím.	Composición %Moles de I Bu	$\frac{A_{1428}}{A_{1434}}$	$\frac{A_{615}}{A_{685}}$	$k_1$	$k_2$	$k_3$	$k_4$	$E_a$	$\frac{\text{Kcal}}{\text{mol}}$
I-11	5,1	1,10	1,84	0,55	1,20	2,6			32,5
I-10	5,1	1,21	2,02	1,66	3,55	8,5			31,5
I-14	3,3	1,19	2,01		1,15	2,45	6,92		37
I-15	3,0	1,25	2,10	3,02	6,02	20,0			36,5
I-8	5,6	1,08	1,79	0,64	1,62	3,2			31
I-1	10,5	1,02	1,72	1,11		3,2			

$k_1, k_2, k_3, k_4$ : Constantes de velocidad de pérdida de ClH a  
170, 180, 190 y 200°C respectivamente.

I Bu: Isobutileno



### II - 3.2. Degradaciones en Termobalanza.

Una vez escogido el programa de calentamiento ( $10^{\circ}\text{C}/\text{minuto}$ ) y desplazado el aire del horno del aparato por nitrógeno purísimo, se colocan en el platillo unos 6 mgr. de muestra. El funcionamiento del aparato es totalmente automático, lo mismo que el registro gráfico de la curva : Porcentaje de pérdida de peso-temperatura.

El cálculo de los parámetros cinéticos se llevó a cabo utilizando el método de Coats (42) que utiliza la fracción de producto descompuesta para cada temperatura y el orden de reacción como datos de partida. Como orden de reacción hemos utilizado  $3/2$  que es el más probable según los datos bibliográficos.

Los resultados finales aparecen en la Tabla XXI.

# T A B L A   XXI

Datos cinéticos de la degradación en termobalanza . Copolímeros F.

<u>Copolímero</u>	<u>E<sub>a</sub>   <math>\frac{\text{K cal}}{\text{mol}}</math></u>	<u>Composición ( % Moles FDE )</u>
F - 1	27,5	6,4
F - 3	28	5,0
F - 4	29	5,0
F - 5	25	4,2
F - 11	34	3,4
F - 12	34	3,2
F - 13	35	3,0
F - 14	39	2,8
F - 15	41	2,7
F - 17	33	1,6

FDE: Fumarato de dietilo

## II- 4. DISCUSION DE LOS RESULTADOS

Los resultados expuestos en las Tablas XIV, XV y XVI y Figuras 23 a 26 muestran que las parejas de copolímeros de igual composición y estereorregularidad diferente ofrecen distinto comportamiento frente al calor. Igualmente se cumple el principio general observado por Braun de que al aumentar el porcentaje de comonomero aumenta la velocidad de degradación de los copolímeros, al menos dentro del intervalo de composiciones estudiado.

En líneas generales, el primero de estos resultados parece confirmar, sin más, la idea de que la tacticidad juega un papel importante en la degradación del PCV mientras que los resultados de Braun, confirmados en nuestras experiencias, representan otro aspecto distinto del problema.

Sobre la base de estos resultados generales nos proponemos llevar a cabo en estas páginas un análisis minucioso del problema de la influencia de la estereorregularidad en la degradación del PCV.

### II- 4.1.- Velocidad de degradación a 180°C

Es indudable que la comparación de las velocidades de degradación durante las primeras etapas de la misma y a una misma temperatura puede proporcionar información valiosa sobre el comportamiento de los copolímeros, sobre todo si las diferencias de velocidad van acompañadas, como es el caso que estudiamos, de otros fenómenos tales como di -

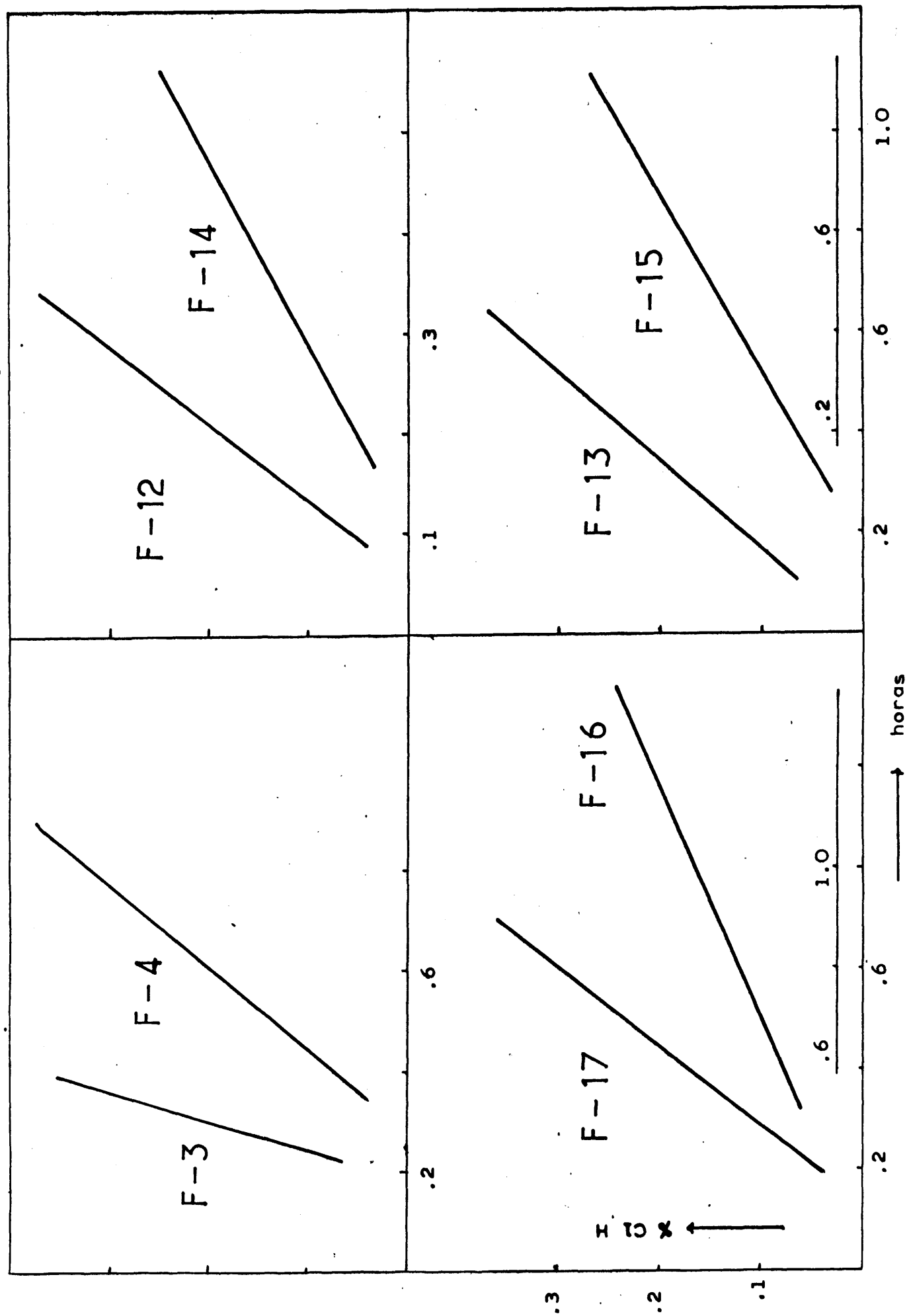


FIGURA 23 DEGRADACION A 180°C DE PAREJAS DE COPOLIMÉROS F.



FIGURA 25. DIFERENCIA A 180° DE PAIRAS DE COOLINROS I.

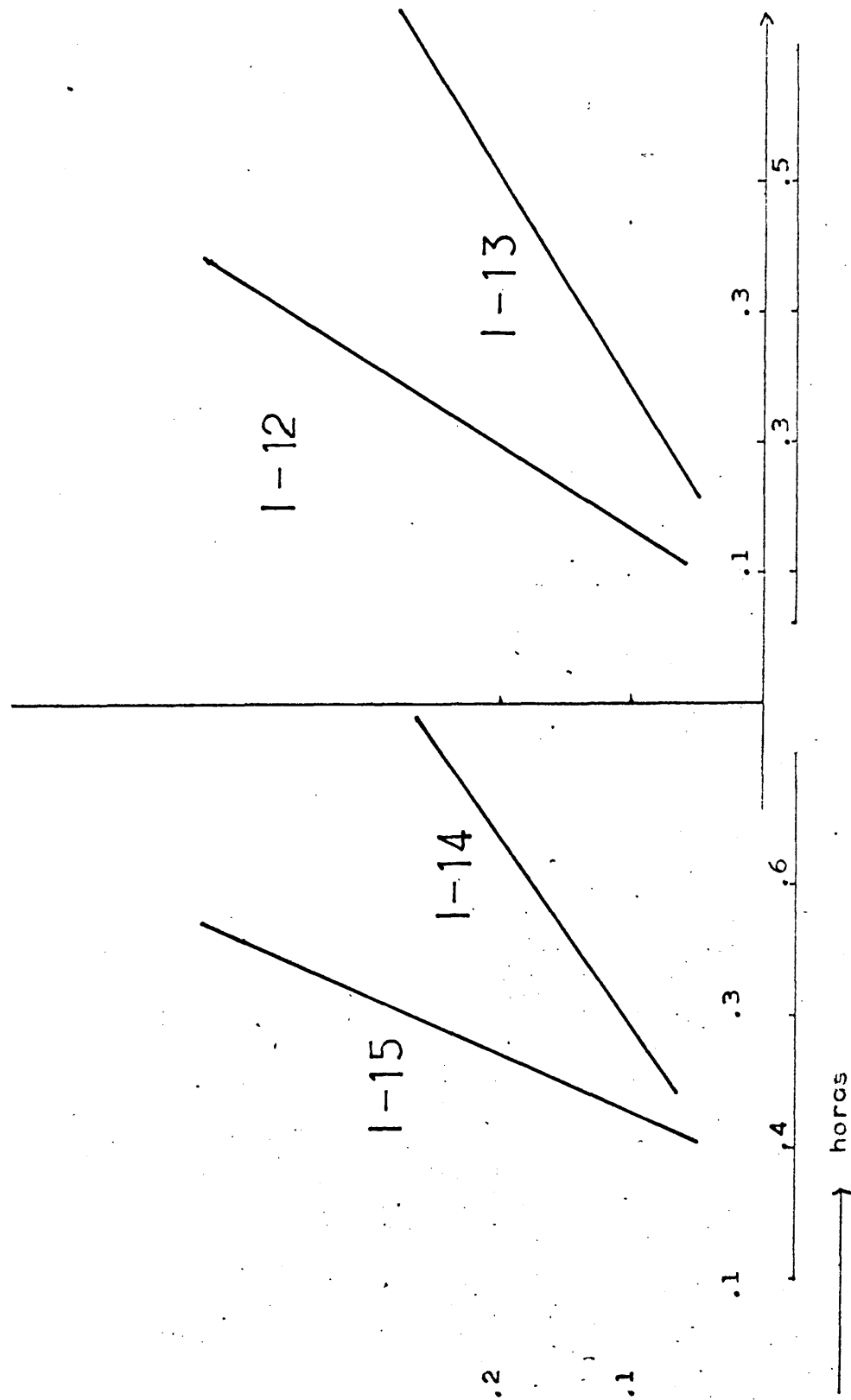
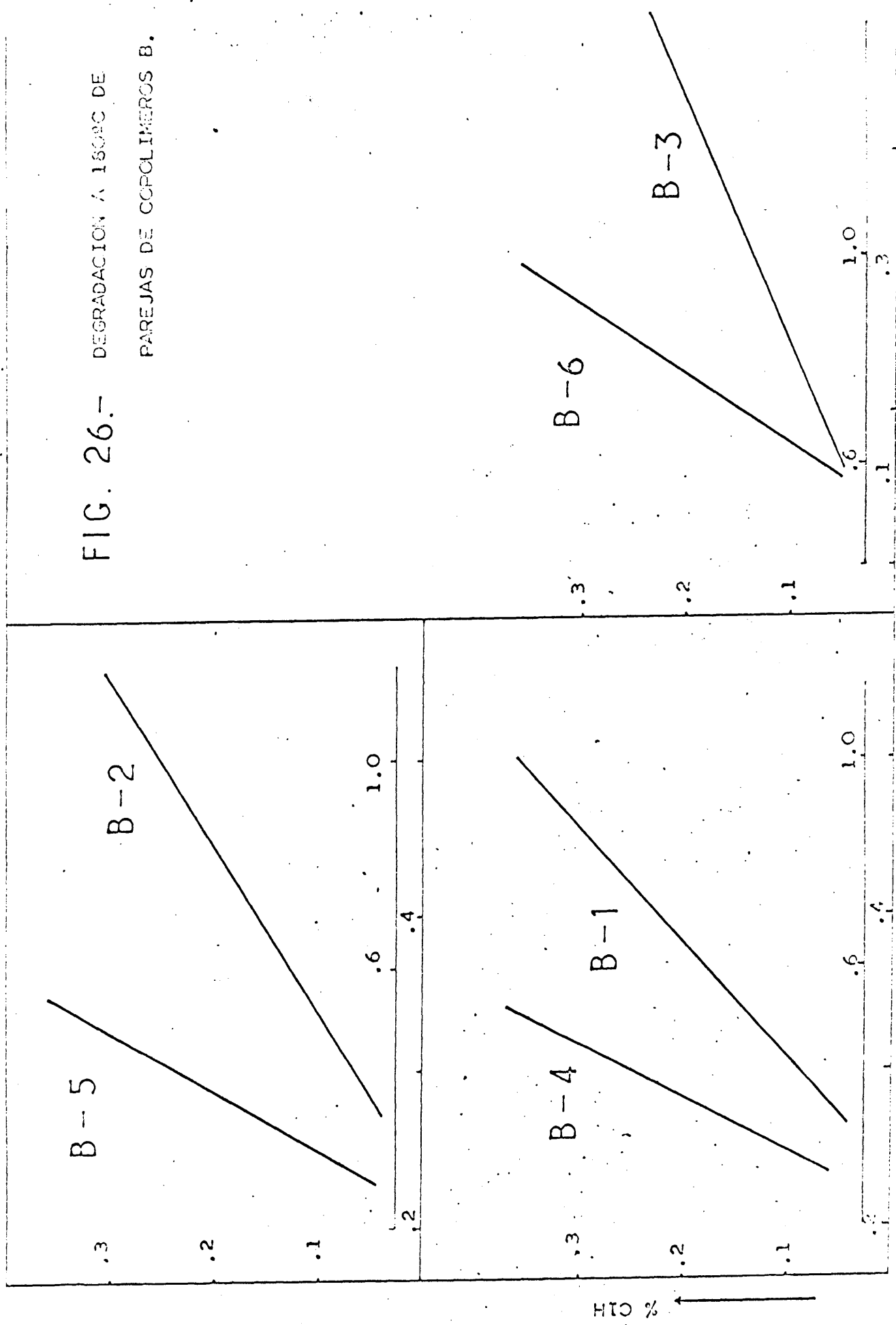


FIG. 26.- DEGRADACION A 180°C DE  
PAREJAS DE COPOLIMEROS B.



ferencias acusadas en la estructura de los copolímeros degradados -  
(Capítulo III).

En las figuras 23 a 26 hemos representado la pérdida de ClH en función del tiempo para las parejas de copolímeros de igual composición y grado de tacticidad diferente que pueden identificarse en las Tablas de caracterización de los copolímeros (VIII, IX y X). Hemos elegido un grado de transformación bajo ( $\approx 0,3\%$ ) por dos razones:

- a) a estos porcentajes de degradación los polímeros de PCV son tan coloreados que pueden considerarse técnicamente inaceptables;
- b) las primeras etapas de la degradación son las más importantes ya que en ellas se degradarán lógicamente las partes más débiles de la cadena.

Como puede observarse, la pérdida de ClH en función del tiempo es una función lineal (es decir, que en el intervalo inicial la reacción es de orden cero) después de un período de inducción cuya duración no ha podido ser objeto de investigación rigurosa con los medios de que disponemos.

Los valores de las pendientes (velocidades de reacción) figuran en las Tablas XIV, XV y XVI para los copolímeros F, I y B respectivamente. (Sección II-3).

Las velocidades de degradación para cada pareja de copolímeros son invariablemente diferentes y dependen del grado de sindiotacticidad siguiendo el comportamiento observado en el homopolícloruro de vinilo.



En efecto, en otro trabajo terminado en el Instituto de Plásticos y Caucho, (16), se ha descubierto que la velocidad de degradación del PCV depende de la sindiotacticidad pero no de forma lineal, sino que la representación de la velocidad de degradación en función del grado de estereorregularidad para una serie de polímeros en los que no varía otro parámetro que la tacticidad pasa por un mínimo que corresponde a valores de

$$\frac{A_{1428 \text{ cm}^{-1}}}{A_{1434 \text{ cm}^{-1}}}$$

de 1,13 - 1,17. Por debajo de estos valores (polímeros muy atácticos) o por encima (predominio de secuencias sindiotácticas), la velocidad de degradación aumentaba gradualmente observándose este fenómeno a temperaturas comprendidas entre 170 y 190°C (16).

Señalemos igualmente que el aumento de la velocidad de degradación de los polímeros a partir de los valores mínimos

$$\frac{A_{1428 \text{ cm}^{-1}}}{A_{1434 \text{ cm}^{-1}}}$$

de 1,13 - 1,17; es mucho mayor a grados de sindiotacticidad más elevados (Figura 43, Capítulo III).

Es sorprendente el hecho de que en los copolímeros que hemos estudiado se repita el mismo fenómeno; no sólo se observan velocidades de degradación diferentes para cada pareja de copolímeros sino que los valores relativos de las velocidades siguen la citada ley observada para

el homopolímero. Comparemos en efecto las parejas formadas por  $F_{16}$  y  $F_{17}$  con la de los copolímeros  $F_3$  y  $F_4$ . En la primera, uno de los copolímeros tiene un grado de estereoregularidad próximo al del de velocidad de degradación mínima (Figura 43) y el otro ( $F_{17}$ ) es sensiblemente más sindiotáctico. De acuerdo con la ley general, es el más sindiotáctico (a la derecha del mínimo) el que debe tener mayor velocidad de degradación. Por el contrario en la otra pareja de copolímeros el  $F_3$  está cerca del mínimo de la figura 43 mientras que el  $F_4$  se sitúa a la izquierda del mismo. Según Fig.43 es este último el que debe degradarse más rápidamente.

Señalemos que los valores de las velocidades de una pareja a otra no son comparables ya que entonces habría que considerar el efecto de la composición de los copolímeros, es decir, el efecto observado y publicado por Braun (23).

Lo dicho hasta aquí para las parejas de copolímeros F podría repetirse para las parejas de copolímeros I y B: la tacticidad de las secuencias de PCV en los copolímeros influye en la degradación siguiendo la misma ley que en el homopolímero de cloruro de vinilo.

Estos resultados no ofrecen duda sobre el papel de la tacticidad en la degradación del PCV. Tampoco están en contradicción con los resultados de Braun ya que para valores de estereorregularidad idénticos se aprecia la influencia de la proporción del comonomero en la velocidad de degradación.

Las diferencias apuntadas para cada pareja de copolímeros no

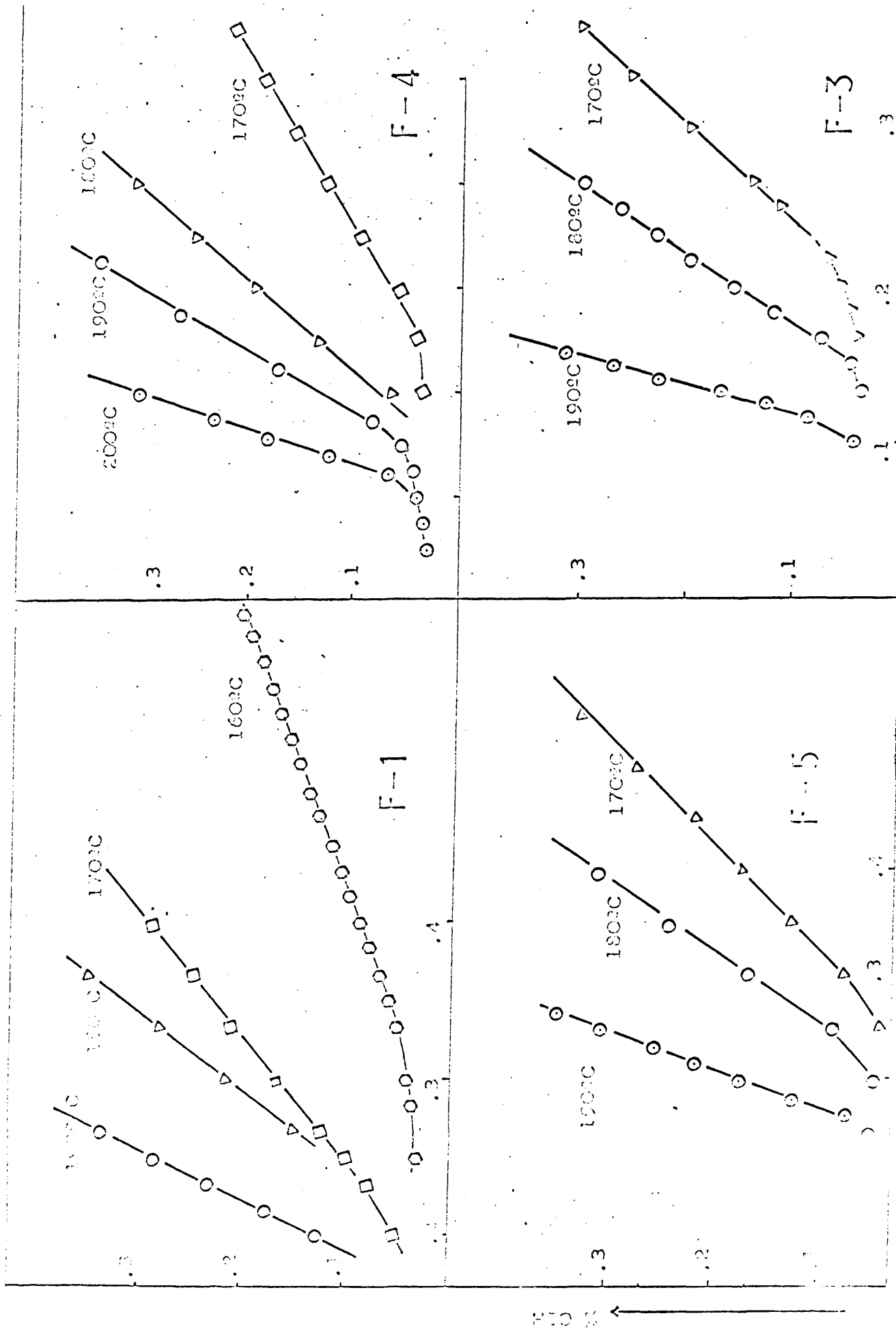
pueden ser debidas a otra cosa que a la esterorregularidad que es la única variable. Esta observación, junto a las conclusiones ya citadas del trabajo realizado en el Instituto de Plásticos y Caucho son completamente inéditas en la bibliografía y demuestran de forma clara la influencia de la tacticidad en la degradación del PCV. Veremos en el Capítulo III que la distribución de secuencias de enlaces dobles conjugados en los copolímeros degradados a igual porcentaje para cada pareja es totalmente distinta y puede relacionarse fácilmente con los resultados que acabamos de discutir.

#### II - 4.2.- Cinética de la Degradación al 0,3% .

Los resultados cinéticos se representan en las figuras 27 a 31 y 32 a 34 que dan respectivamente la pérdida de ClH en función del tiempo a diversas temperaturas (Figuras 27 a 31) y los diagramas de Arrhenius correspondientes mediante la representación gráfica del logaritmo de la constante de velocidad ( $\log k$ ) en función de la inversa de la temperatura absoluta ( $1/T$ ). Las Tablas XVII y XVIII (Sección II - 3) recogen los valores numéricos correspondientes.

En primer lugar conviene señalar que las diferencias apuntadas en II - 4.1. para las degradaciones a la temperatura constante de  $180^{\circ}\text{C}$  se mantienen en el intervalo de temperaturas utilizado ( $160 - 200^{\circ}\text{C}$ ). Este hecho está también de acuerdo con los resultados obtenidos (16) para el homopolímero, según los cuales las velocidades de degradación si bien aumentan, como es lógico, con la temperatura, este incremento -

FIGS. 27 y 28. DEGRADACION AL 0,2% DE POLIUREOS F A DIFERENTES TEMPERATURAS.



→ 100%

Fi 27

Fi 28

FIGS. 29 y 30. DEPENDENCIA AL 0,33 DE CALORES F A DISTINTAS TEMPERATURAS.

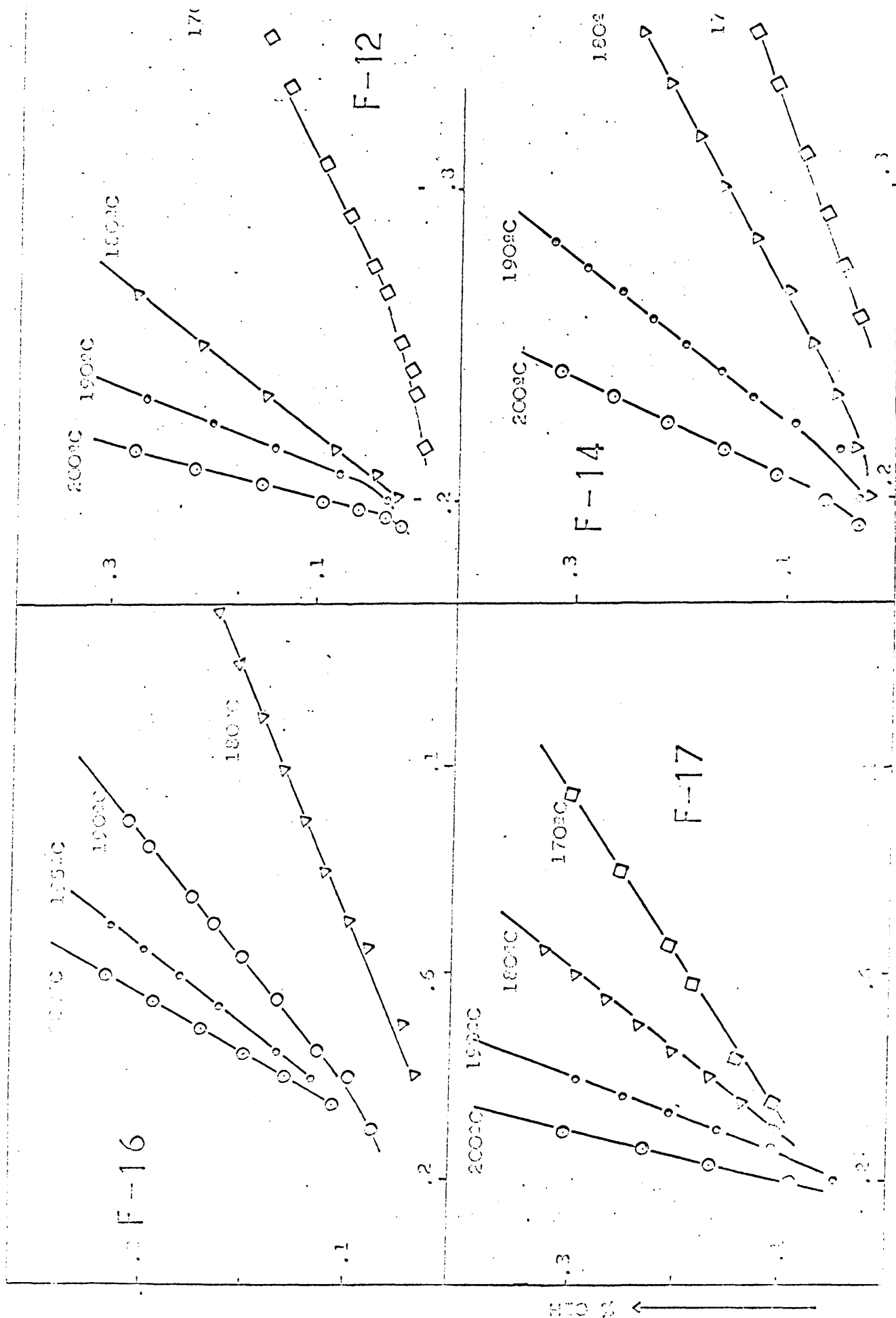


Fig 29

Fig 30

FIGURA 11. DISTRIBUCION DE POLIMEROS I A DISTINTAS TEMPERATURAS.

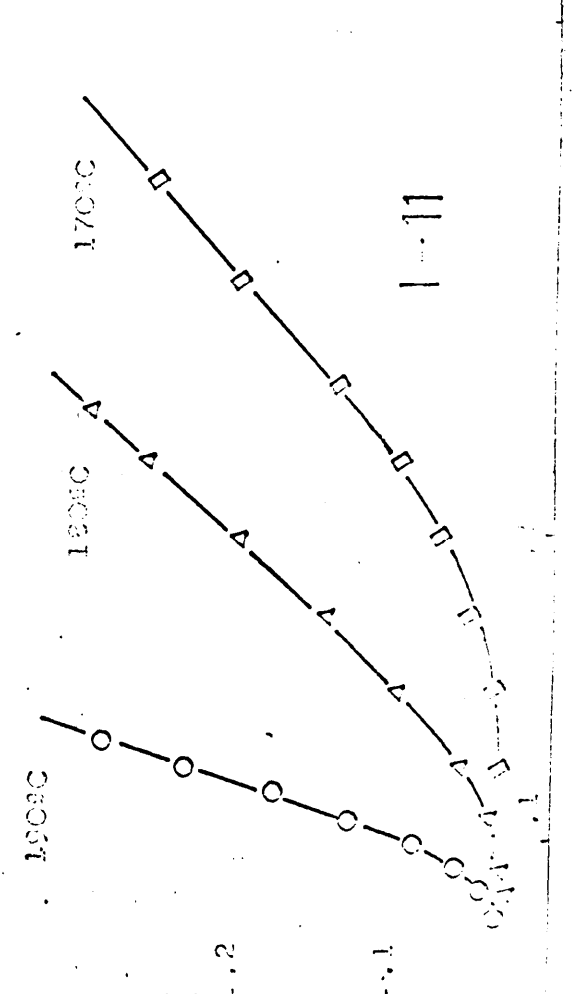
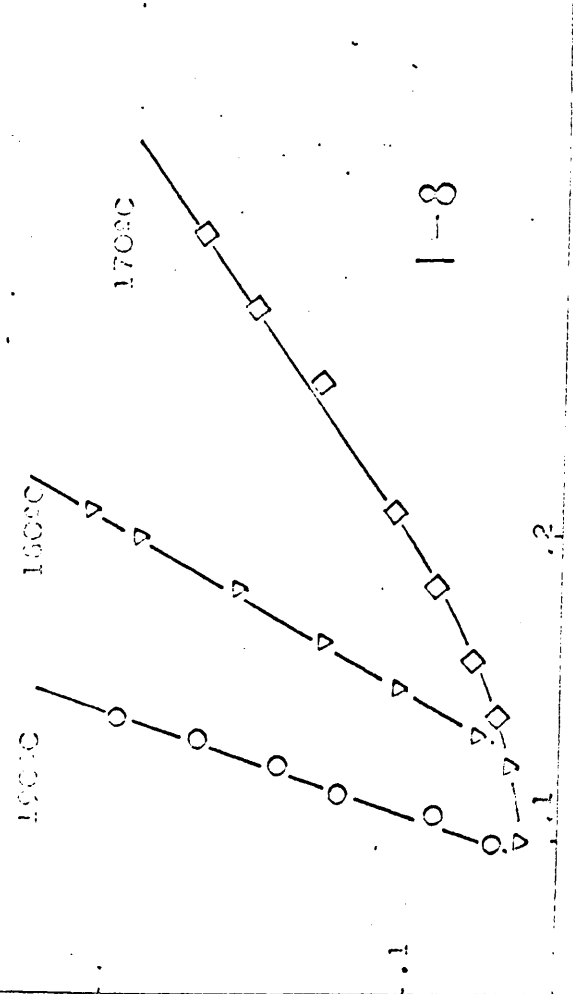
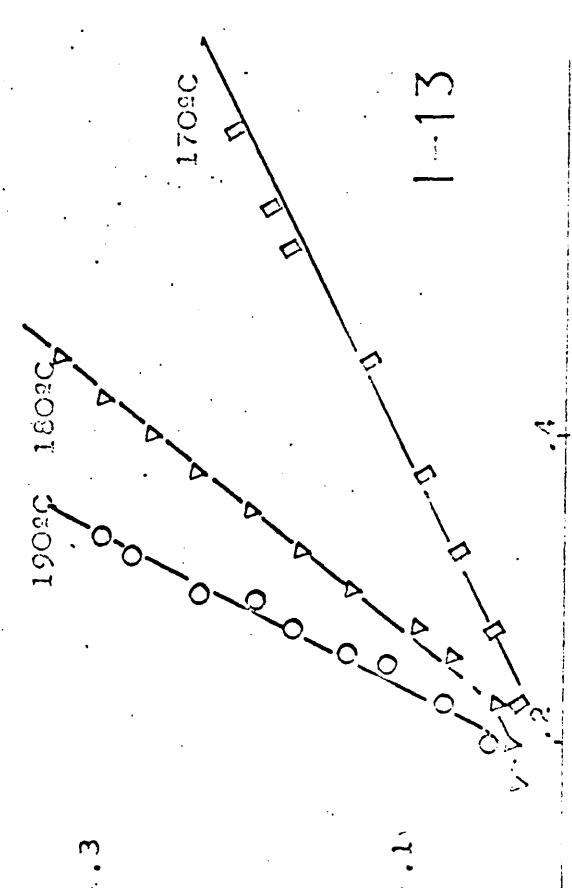
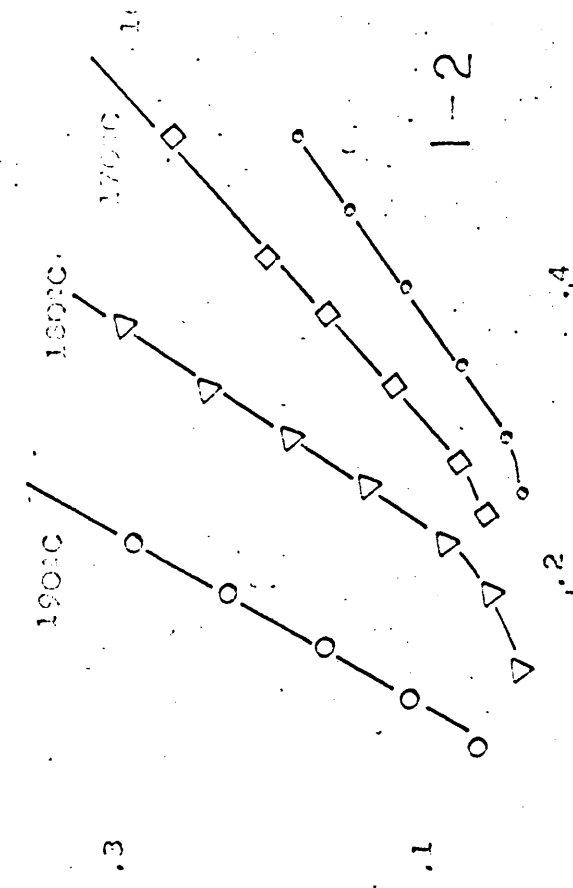


FIG 11

→ 100°C

FIGURA 22. DIAGRAMAS DE ADRIENHUS DE POLIMEROS F. DEGRADACION AL 0,5%

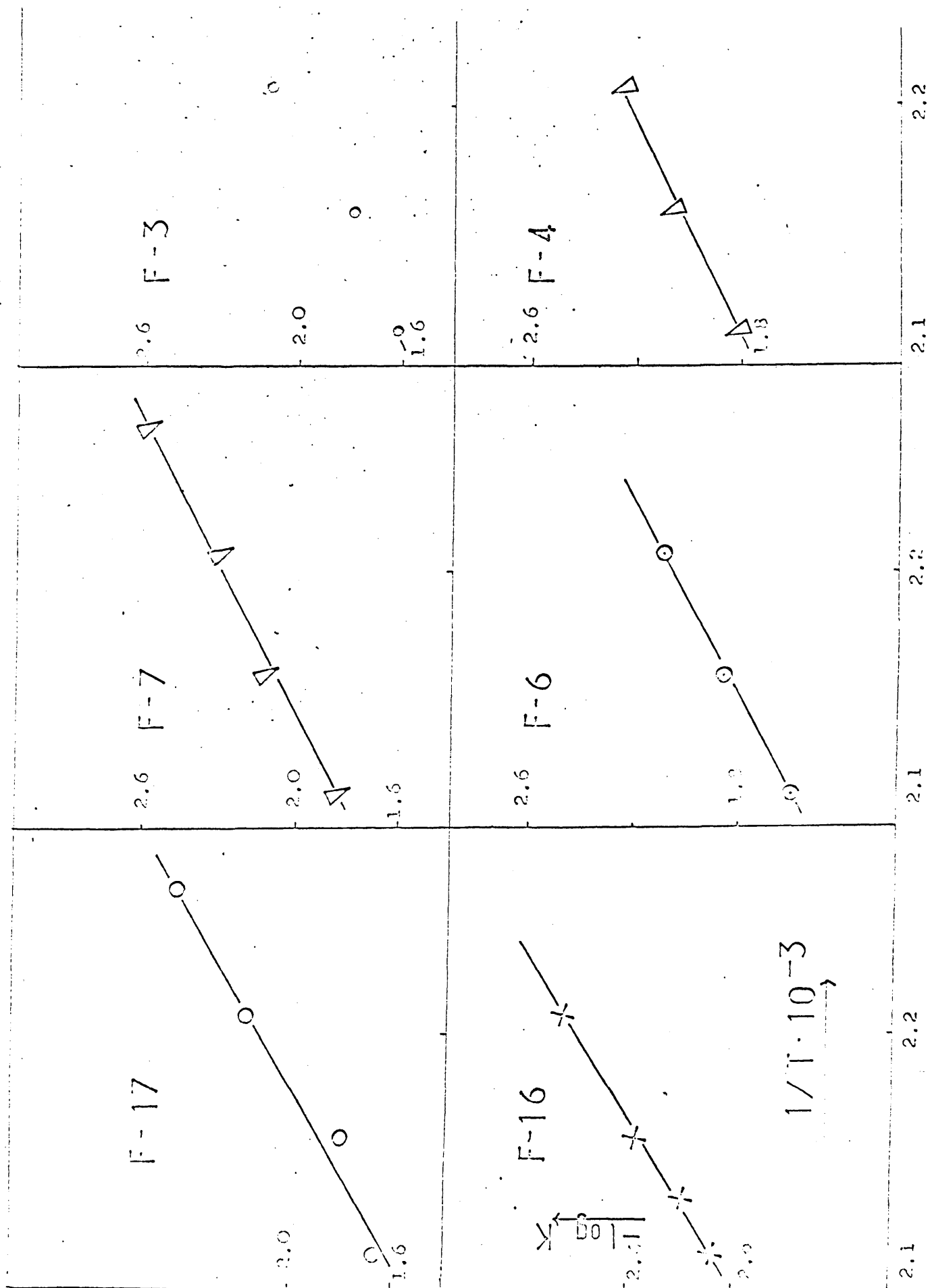


FIGURA 23. DIAGRAMAS DE ANHELOS DE COPOLIMOS F. DEGRADACION AL 0,3%.

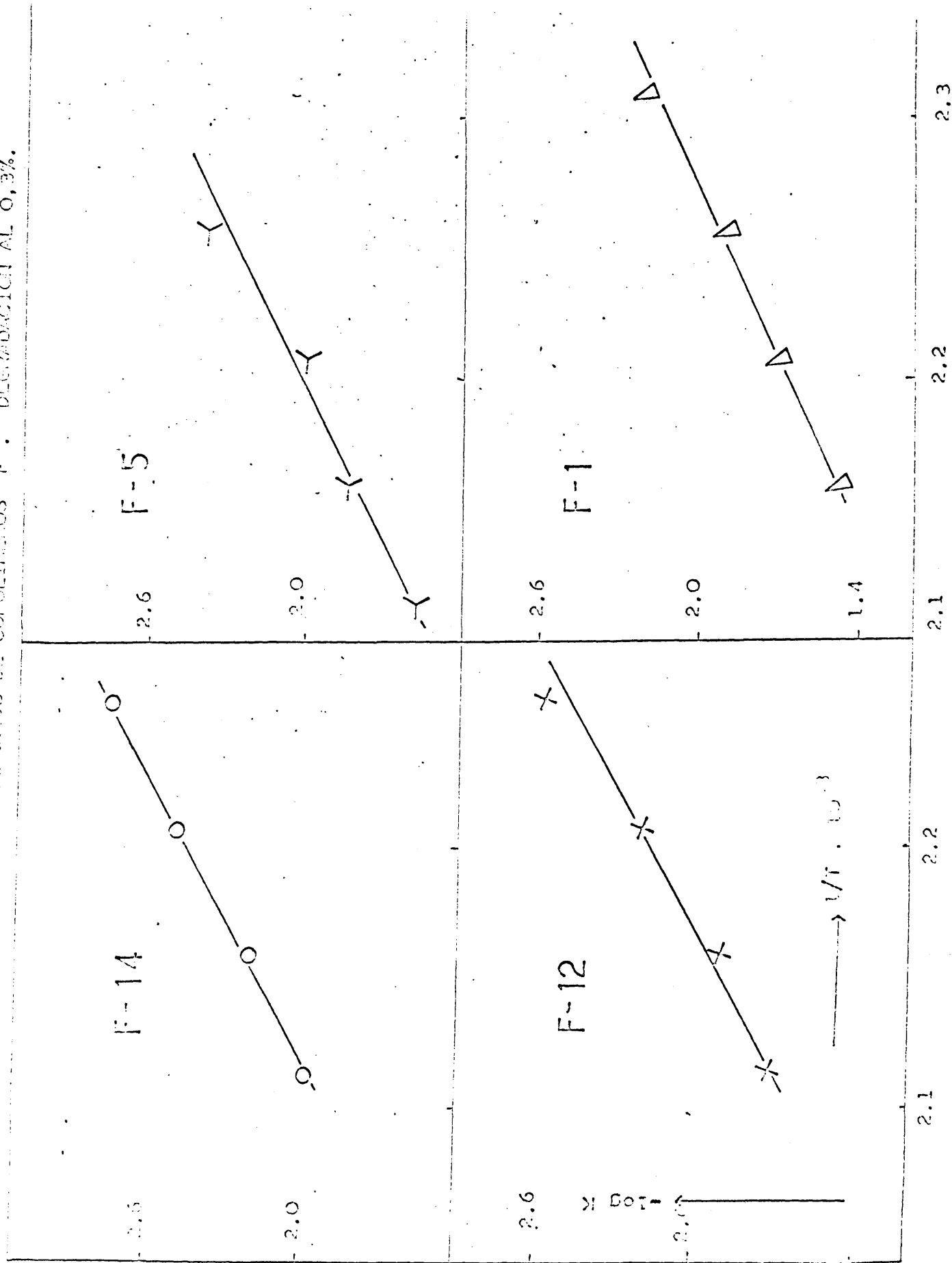
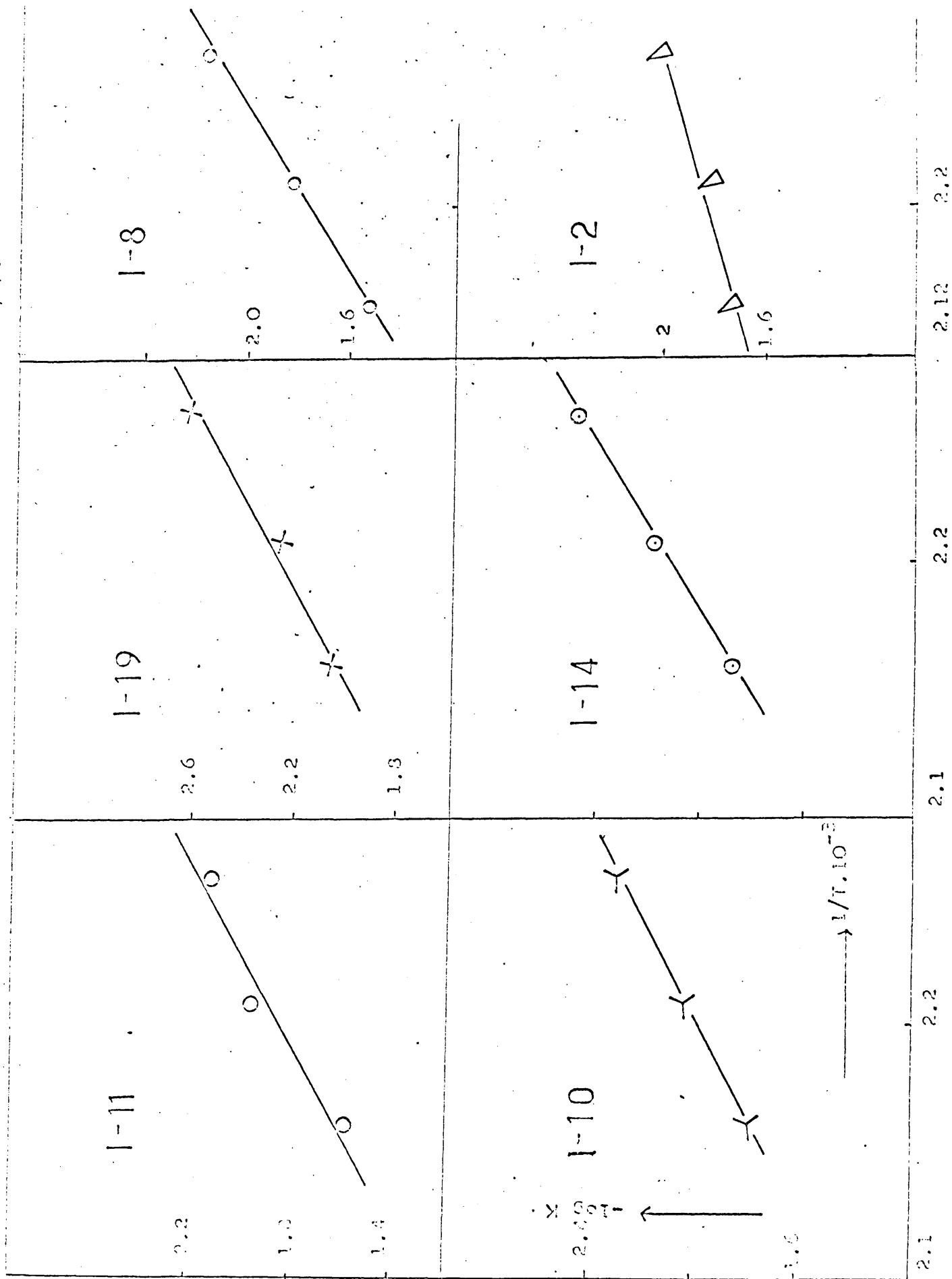


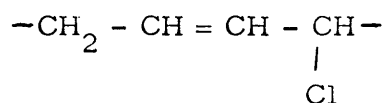


FIGURA 34. DIAGRAMAS DE ASINTOTAS DE POLINOMIOS I. DIFERENCIACION AL 0,3%.



depende también de la sindiotacticidad. En efecto, el incremento de la velocidad al aumentar la temperatura es muy pequeño para los polímeros de sindiotacticidad cercana a la del mínimo de la citada Figura 43, y tanto mayor cuanto más se aparte la tacticidad de la de este mínimo. (16). En las tablas XVII y XVIII (Sección II -3) podemos observar que la energía de activación depende casi exclusivamente del porcentaje de comonomero, hecho que en principio sorprende un poco. Sin embargo, tanto los estudios realizados sobre el homopolímero como los que se describen en el Capítulo III de esta Memoria, aclaran a nuestro entender el fenómeno. En efecto, la degradación comprende dos reacciones distintas que por ahora no pueden ser estudiadas por separado: la iniciación y la propagación. La energía de activación determinada es global y está compuesta por las de iniciación y propagación; incluso, si admitimos la coexistencia de los mecanismos radical e iónico, la energía de activación global podría descomponerse en cuatro componentes.

La energía de iniciación es el componente principal de la de activación global; la energía de propagación es sin duda mucho más pequeña. El mecanismo de la degradación puede describirse de la manera siguiente: la iniciación radical o iónica (ver II-2) da lugar a un primer enlace doble



a partir del cual la propagación (baja energía de activación) es mucho más fácil. Es indudable que si el primer enlace doble aparece en una secuencia

compuesta por unidades de estructura similar, la propagación, cualquiera que sea su mecanismo, transcurrirá fácilmente a lo largo de la secuencia dando lugar a ClH. Como la producción de este compuesto es la medida de la velocidad, ésta resulta elevada, sin que por ello deba variar apreciablemente la energía global. Esto, parece ser, es lo que ocurre para los copolímeros en los que las secuencias de PCV sindiotácticas son apreciables y una muestra de ello es que las secuencias de enlaces dobles de los copolímeros degradados a igual porcentaje son tanto más largas y la velocidad - tanto mayor cuanto más sindiotáctico es el copolímero de partida. (Cap. III).

Por lo que respecta a los copolímeros cuyas partes de PCV tienen un grado de sindiotacticidad similar a la de los homopolímeros con velocidad de degradación mínima (Figura 43) es muy improbable la existencia de secuencias formadas por unidades de igual estructura; en consecuencia, la propagación para dar lugar a secuencias poliénicas largas parece difícil ya sea por necesitar una energía ligeramente superior ya porque tenga lugar la reacción de terminación como consecuencia de un cambio estructural. En todo caso, la energía global no es afectada apreciablemente mientras que se comprende la variación acusada de la velocidad de degradación.

Finalmente, los copolímeros con grado de estereorregularidad muy bajo (como los homopolímeros situados a la izquierda del mínimo en la Figura 43) puede tener secuencias cortas formadas por unidades isotácticas con lo que el fenómeno de las secuencias sindiotácticas (mayor propagación) se repetiría; efectivamente, las secuencias de enlaces dobles conjugados son más largas que en el caso de los copolímeros analizados en el párrafo anterior.

Aunque la confirmación de esta teoría será objeto de trabajos posteriores en el Instituto de Plásticos y Caucho, los resultados anteriores representan un buen avance en los estudios sobre la degradación del PCV.

Estudios ya realizados y otros en cursos en el citado Instituto sobre la degradación química por vía iónica en solución (10, 16 y 43) parecen matizar un poco más el problema. La iniciación por mecanismo iónico puede transcurrir de dos formas distintas según que los iones del reactivo (en este caso  $\text{Cl}^-$  y  $\text{Li}^-$ ) estén disociados o no. En el primer caso, la estructura sindiotáctica es la más propicia mientras que en el segundo lo es la isotáctica. La posible participación del mecanismo iónico en la degradación en estado sólido sugiere la posibilidad de que iniciación sea ligeramente más fácil en la estructura isotáctica que la sindiotáctica aunque la diferencia en la energía de activación correspondiente sea muy pequeña. En cuanto al mecanismo radical, si examinamos las figuras (de la Sección I-2) se aprecia fácilmente que el enlace C-Cl de una estructura isotáctica ofrece mayor posibilidad de vibración y por lo tanto de rotura para dar lugar al radical  $\text{Cl}^\cdot$ .

Todo lo dicho anteriormente nos anima a emitir la siguiente hipótesis:

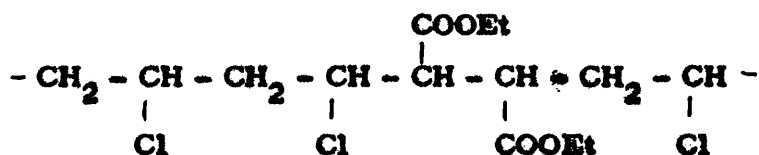
la iniciación de la degradación tiene lugar preferentemente por las partes isotácticas de la cadena y es la etapa más difícil (mayor energía de activación) de la reacción total. La propagación es más fácil a lo largo de secuencias formadas por estructuras similares que, en general, no pueden ser más que sindiotácticas. En conclusión, la energía global de activación estaría relacionada con la iniciación mientras que la producción de  $\text{ClH}$  (velo-

cidad global) obedecería preferentemente a la propagación.

Una muestra más de la primera afirmación (asociación entre iniciación y energía de activación) son los valores de las energía de activación de los copolímeros (Tablas XVII y XVIII).

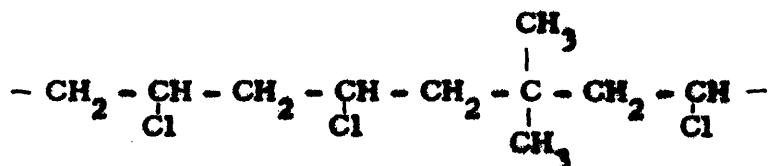
El hecho de que al aumentar la proporción del comonomero la energía de activación global sea menor es una prueba de que ésta está regida principalmente por la iniciación, ya que, la introducción de los comonomeros favorece la iniciación aunque a nuestro entender, la acción del fumarato de dietilo es totalmente distinta a la del Isobutileno, a diferencia de lo que se desprende de los trabajos de Braun.

La introducción del fumarato de dietilo debe dar lugar a los efectos señalados en el esquema:



El carácter electronegativo del grupo ester debe neutralizar en parte el efecto inductivo del enlace - C - Cl; por esta razón, la rotura homolítica de este enlace para dar dos radicales (iniciación) parece más fácil que en el caso del policloruro de vinilo. En consecuencia, el fumarato de dietilo favorecería, en nuestra opinión, la iniciación por vía radical.

En cuanto al Isobutileno:



los efectos inductivos de los grupos  $-\text{CH}_3$  - se manifestarán, aunque débilmente en el enlace  $-\text{C} - \text{Cl}$  favoreciendo el efecto electronegativo del átomo de Cloro. La formación del ión Cloruro  $\text{Cl}^-$  (iniciación iónica) sería más fácil que en el caso del homopolícloruro de vinilo, es decir, que el isobutileno favorecería la degradación por vía iónica.

Si se admite la coexistencia de ambos mecanismos se puede decir por lo tanto que la inclusión de alguna de las unidades de cualquiera de los dos monómeros favorece la iniciación de la degradación con respecto al homopolímero. En caso contrario no encontramos una explicación adecuada del efecto de los comonómeros en la degradación.

El efecto del comonómero bromuro de vinilo no ofrece duda alguna como ya se explicó en II-2.

Según lo anterior, pequeños porcentajes del comonómero, como es el caso de nuestros copolímeros, deben dar lugar a una disminución de la energía de activación de la reacción de iniciación; porcentajes elevados de comonómero (fumarato de dietilo ó isobutileno) tendría otro efecto en la propagación que cesa al llegar a la molécula de aquellos (38); no obstante, en nuestro caso, siendo bajos los porcentajes de comonómero, la influencia de éste en la propagación, y por lo tanto en la velocidad de degradación, debe ser inapreciable, a excepción del caso del bromuro de vinilo que no para la propagación. La velocidad de propagación y la longitud de las secuencias de enlaces dobles conjugados de los copolímeros de fumarato y de isobutileno degradados a igual porcentaje deben ser las mismas que se daría en un homopolícloruro de vinilo que tuviera el mismo grado de sindiotacticidad.

En resumen, el hecho de que las energías de activación globales de las parejas de copolímeros de igual composición y diferente tacticidad, sean las mismas y de que los valores de estas energías dependan directamente de la concentración del comonomero (que influye en la iniciación mucho), es una prueba muy convincente de que la energía de activación que se obtiene en el estudio cinético (Tablas XVII y XVIII) está asociada casi únicamente con la iniciación y es prácticamente independiente de la propagación.

Por el contrario, la propagación en estrecha relación con la sindiotacticidad, sería responsable de la velocidad de degradación. Los resultados que figuran en el Capítulo III de esta Memoria apoyan la hipótesis que acabamos de formular.

#### II - 4.3 Degradaciones al 10%

Las degradaciones realizadas hasta una pérdida del 10% del total de ClH son de gran interés sobre todo si, como es el caso de nuestras experiencias, ratifican los resultados obtenidos en la degradación hasta un 0,3% solamente.

En estas reacciones la transformación consiste en el mismo fenómeno de la separación de ClH (44). La comparación de los resultados obtenidos en ambas degradaciones (0,3% y 10%) es, por lo tanto, casi indispensable para los fines del presente trabajo.

Hay que advertir desde un principio que el método de cálculo seguido en estos estudios no es tan simple como en el caso de las experiencias de II-4-.2. en las que solo teníamos en cuenta la parte inicial de la trans-

formación que en todos los casos obedece a una función lineal. El método seguido en las degradaciones al 10% (ver II-3-1) quizás no sea tan representativo, pero no cabe duda de que los resultados obtenidos en ambas degradaciones son comparativos.

Los resultados de estas experiencias han sido expresados en las Figuras 36 a 42 que recogen la pérdida de ClH en función del tiempo (Figuras 36 a 40) y los diagramas de Arrhenius (Figuras 41 y 42) obtenidos según se explica en la Figura 35.

Las Tablas XIX y XX (Sección II - 3)) recoge los valores numéricos correspondientes para los dos tipos de copolímeros estudiados.

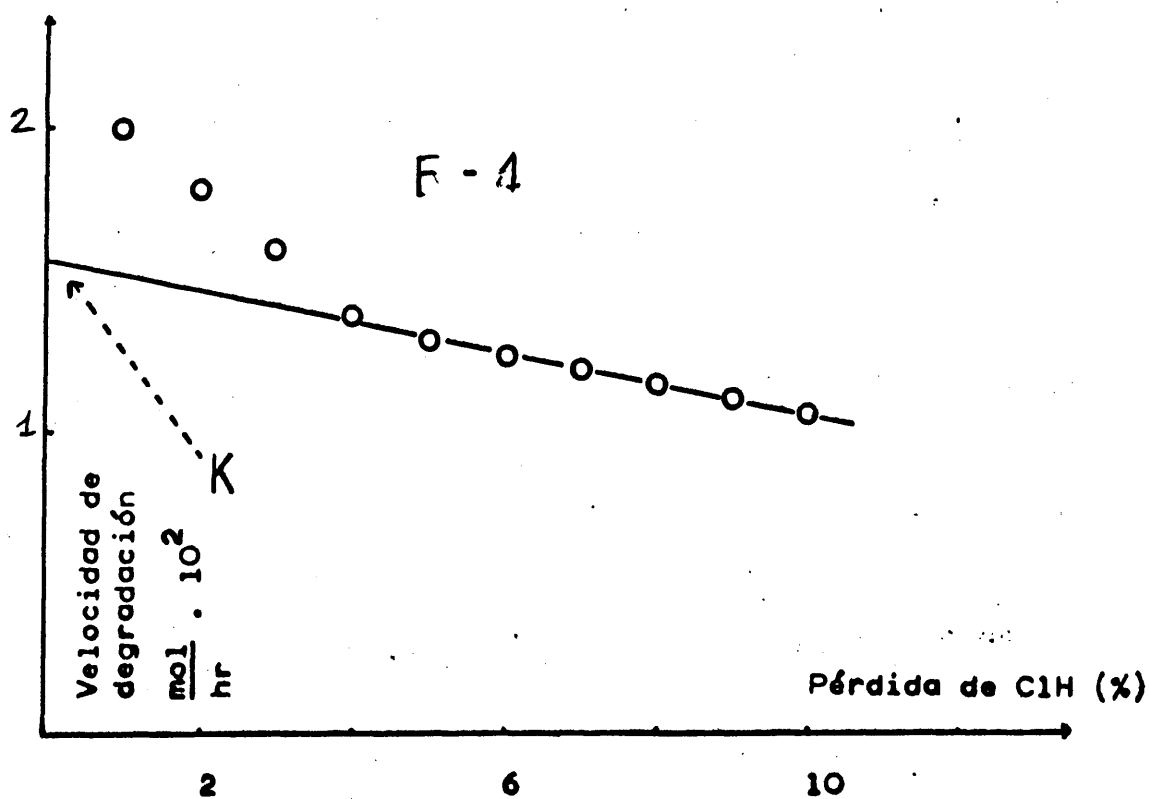
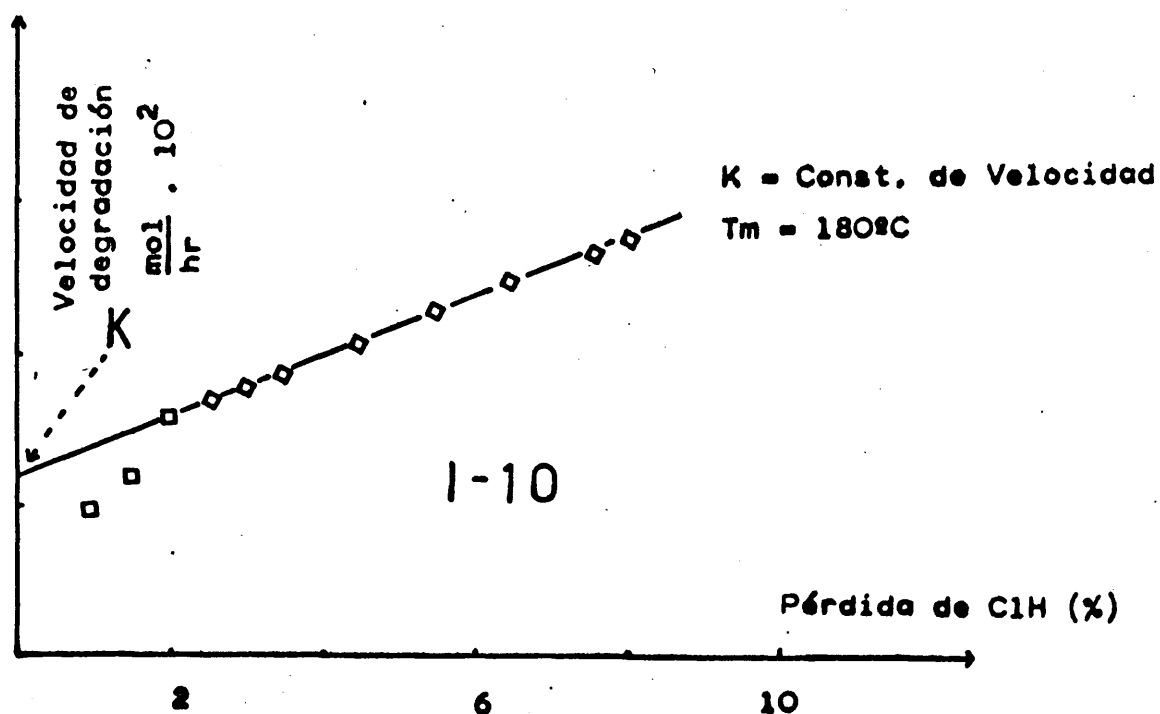
Lo más trascendental sin duda (Tablas XIX y XX) es el paralelismo de estos resultados con los discutidos en la parte anterior (II-4.2).

Para cada pareja, las energías de activación no varían y son sólo función del porcentaje de comonomero fumarato de dietilo o isobutileno.

Cuanto se ha dicho en II-4b queda así corroborado de manera clara. Todo ello indica que la degradación, mientras sólo consiste en el desprendimiento de ClH, transcurre por mecanismos idénticos, la distribución de secuencias de enlaces dobles conjugados en los polímeros degradados no debe variar mucho con el porcentaje de degradación, es decir que cada tipo de secuencia (caracterizada por el número de enlaces dobles que contiene) aumenta en concentración pero no en longitud, hecho que concuerda con las observaciones de algún trabajo bibliográfico (7) ya mencionado en esta Memoria.



FIGURA 35. EJEMPLOS DE DETERMINACION DE CONSTANTES DE VELOCIDAD DE DEGRADACION AL 10%.



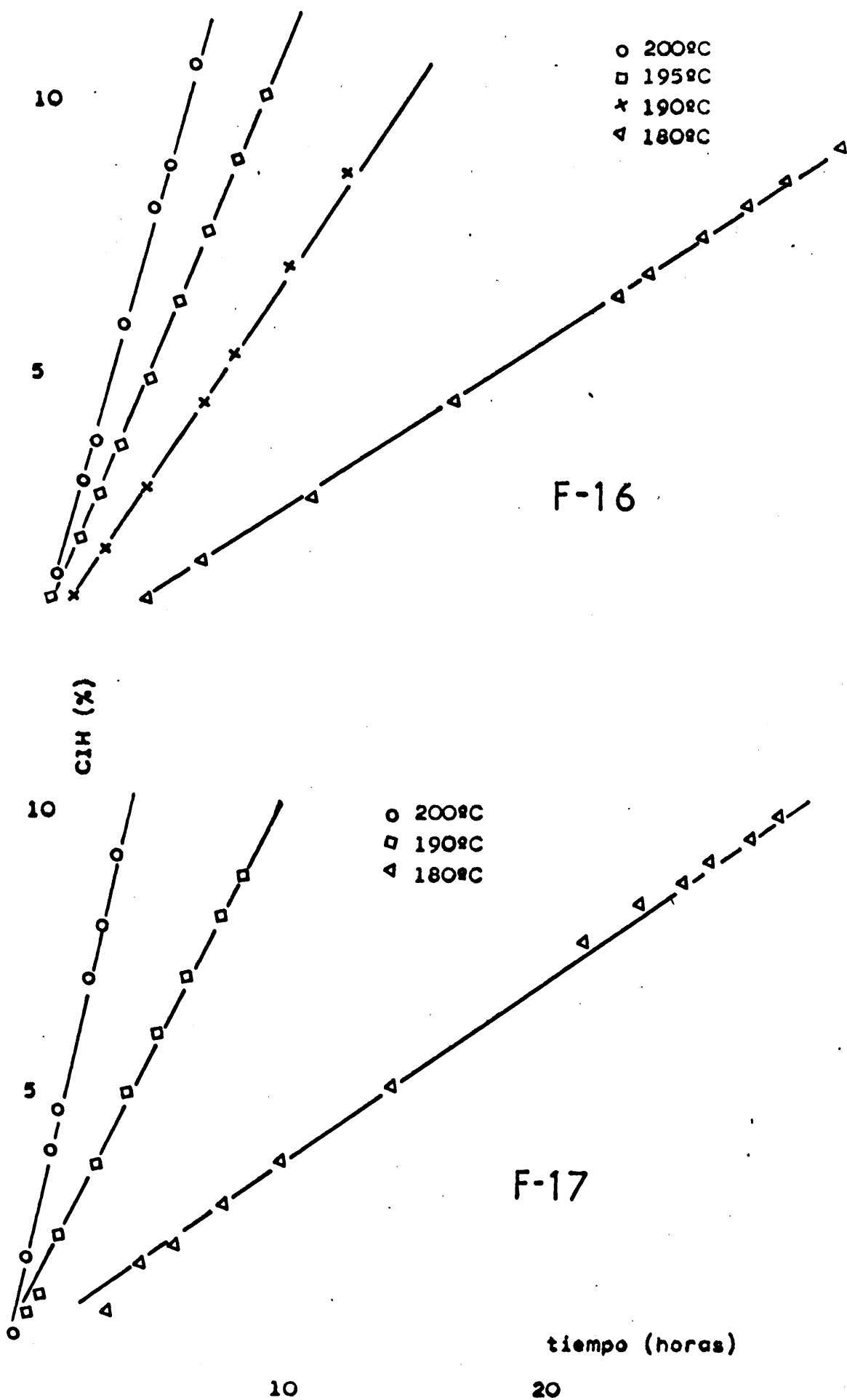
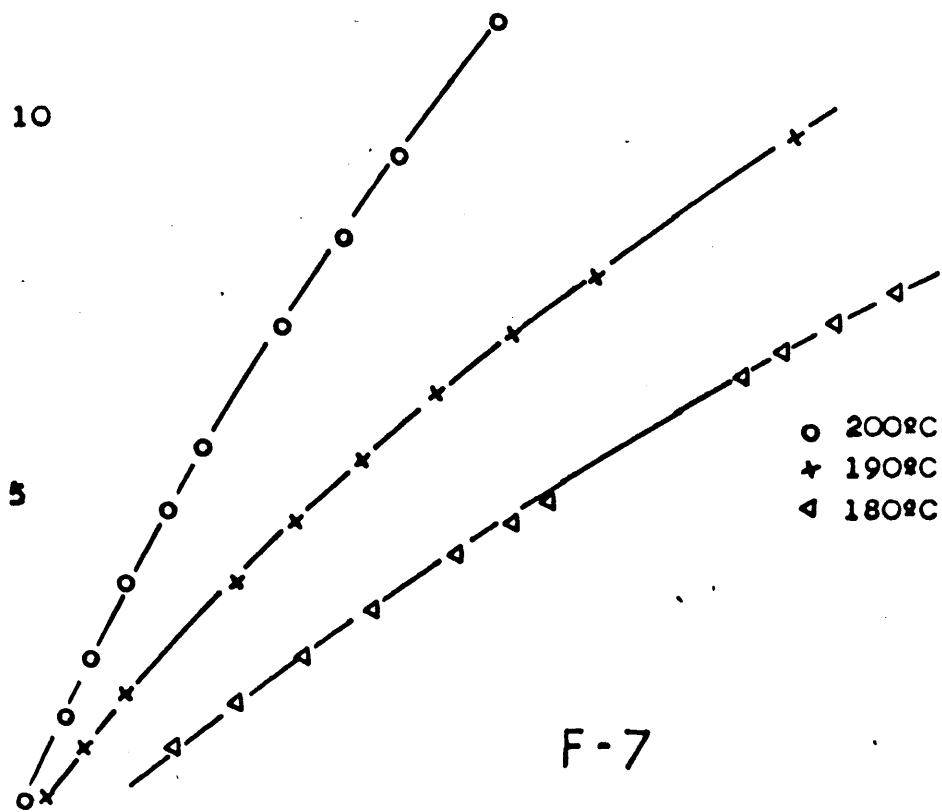
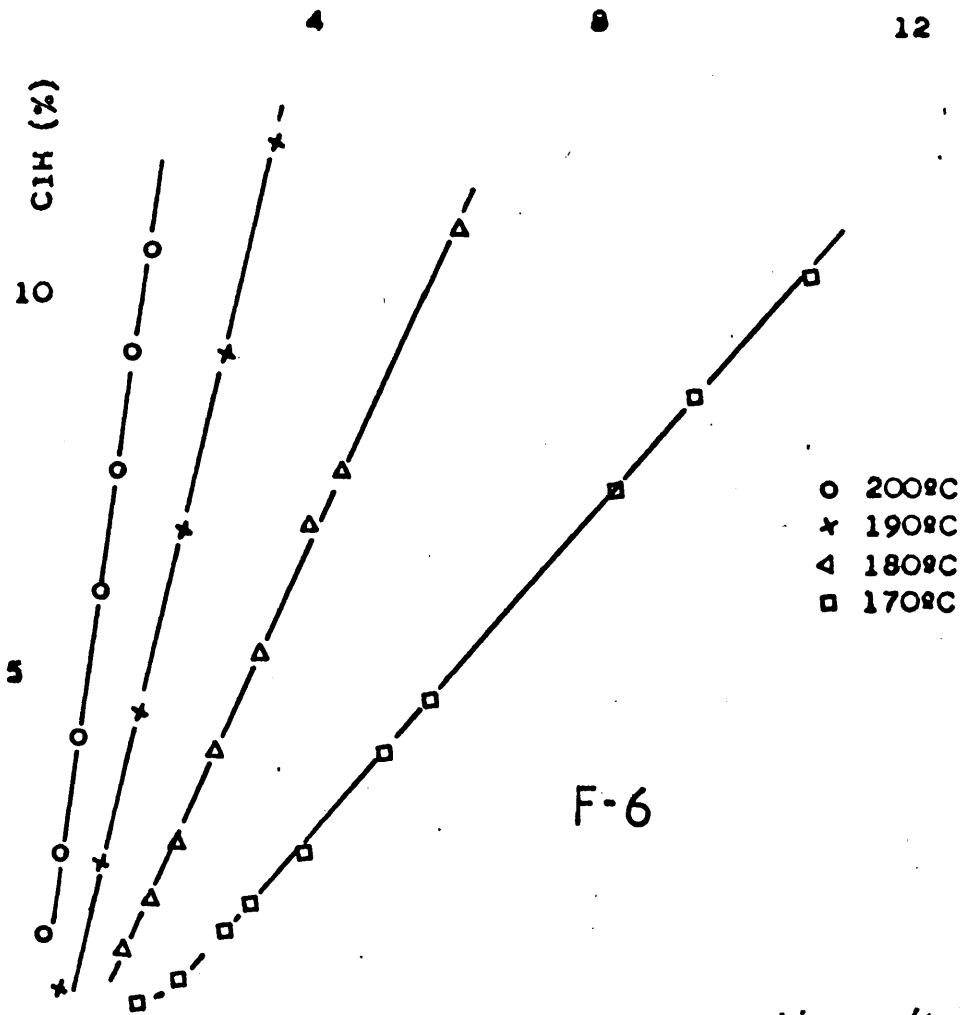


FIGURA 36. DEGRADACION DE COPOLIMEROS F. Degradación al 10 % a distintas temperaturas.



F-7



F-6

tiempo (horas)

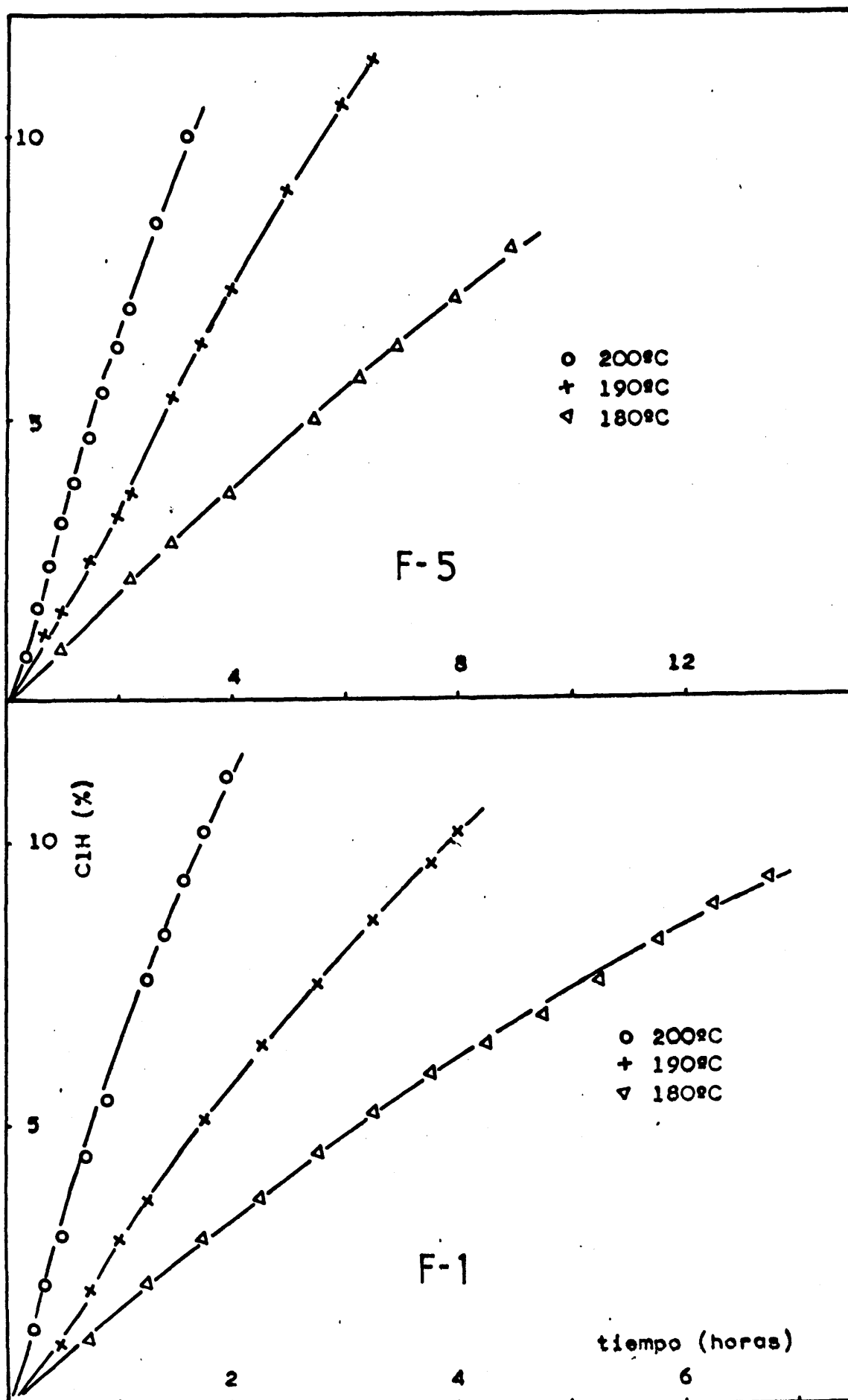


FIGURA 38. DEGRADACION DE COPOLIMOS F AL 10% A DISTINTAS TEMPERATURAS.

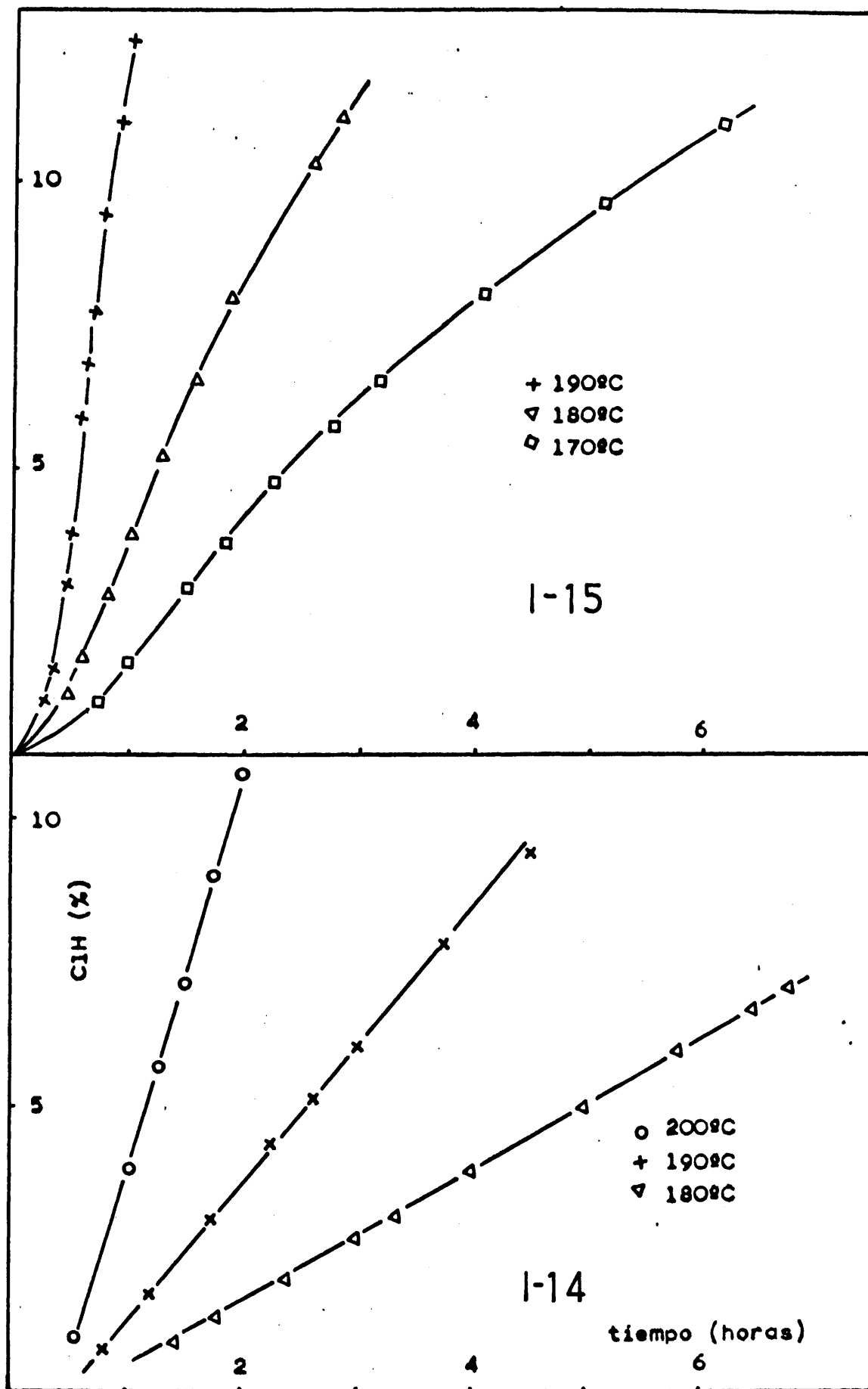


FIGURA 39. DEGRADACION DE COPOLIMEROS I AL 10% A DISTINTAS TEMPERATURAS.

FIG.40. DEGRADACION DE POLIMEROS I AL 10% A VARIAS TEMPERATURAS.

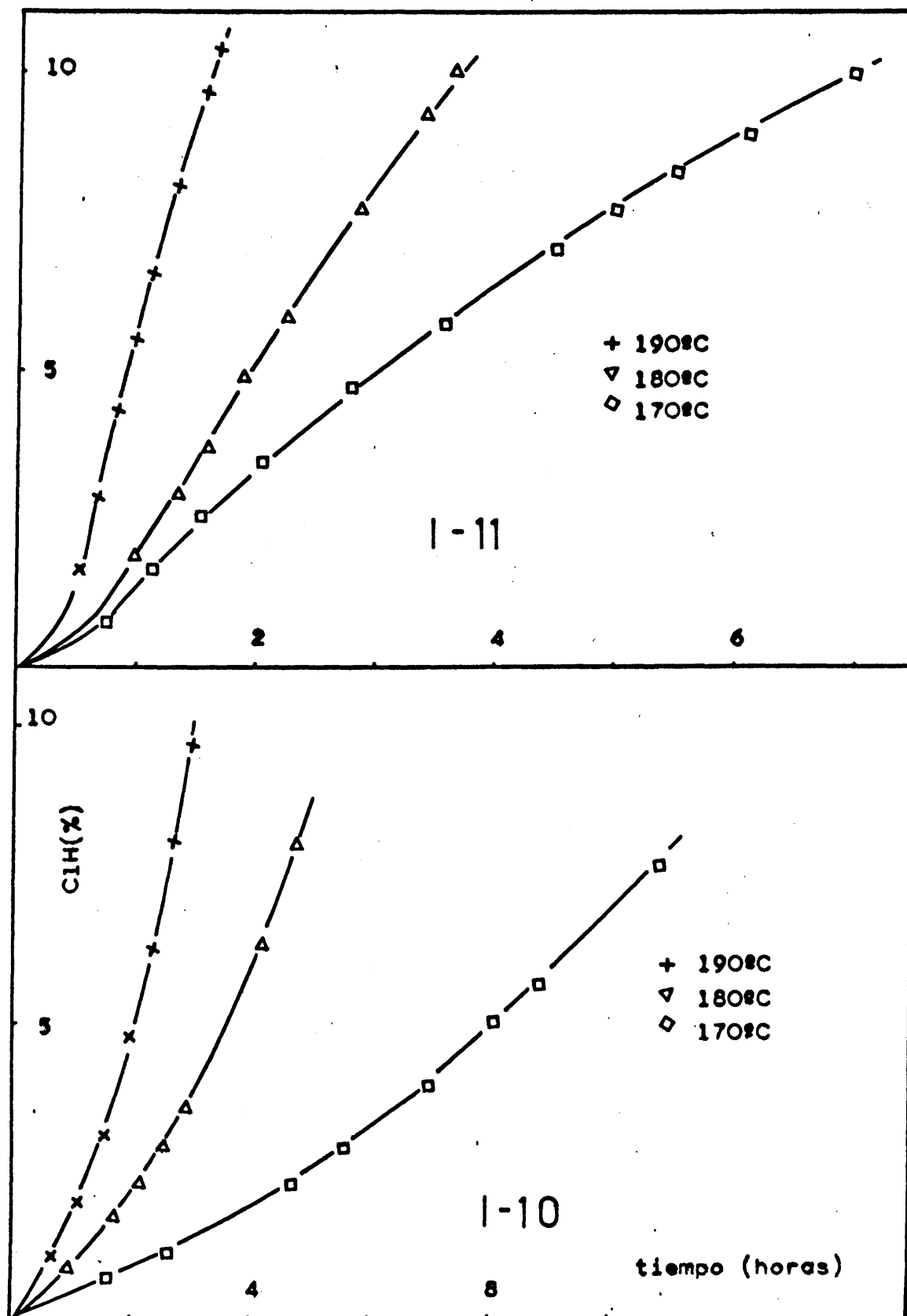


FIG. 41 a. DIAGRAMAS DE ARRIVADOS DE COPOLIMEROS F. INGRAMOSON / L. JCM.

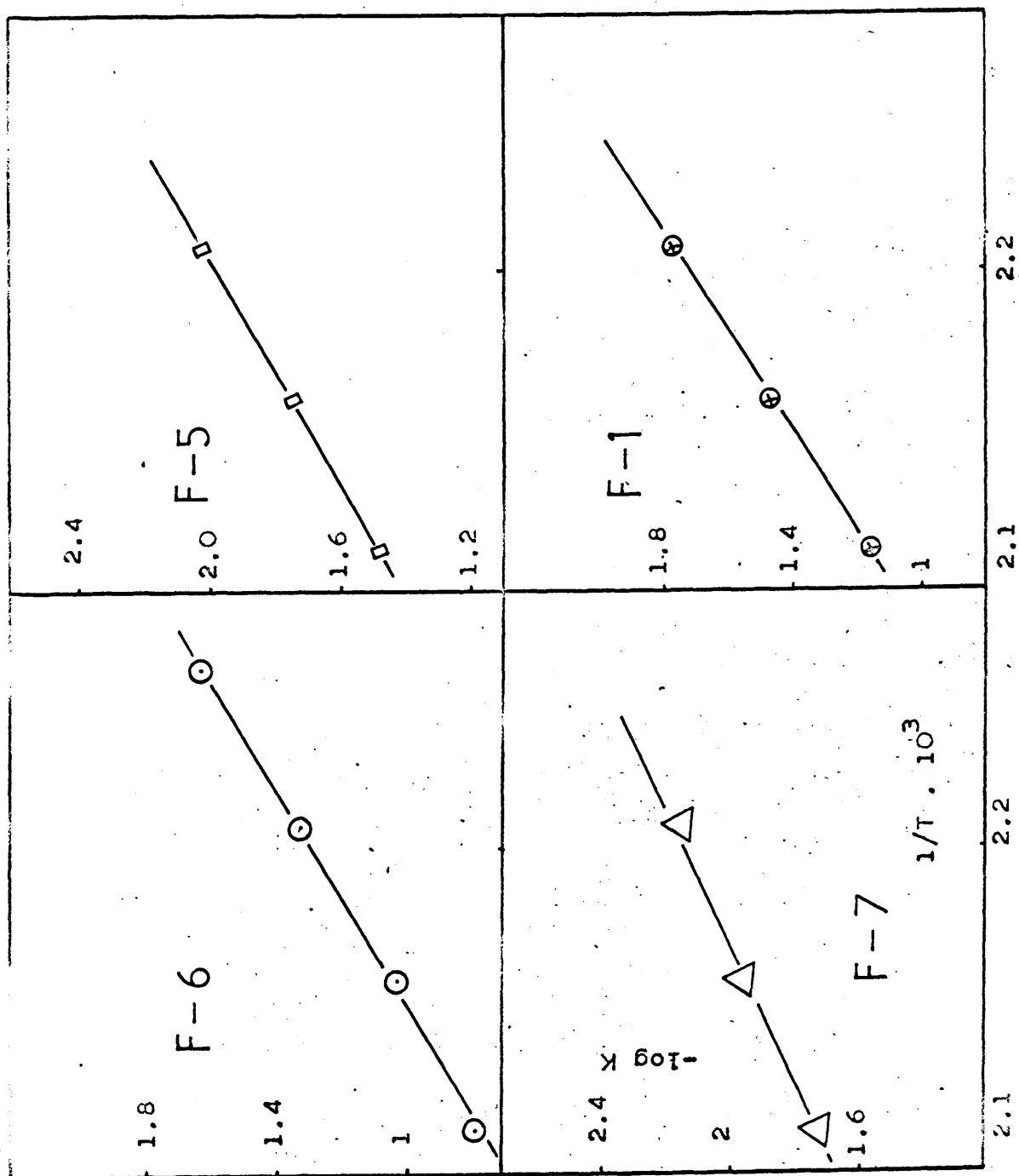


FIG. 41 b: DIAGRAMAS DE ARRHENIUS DE COPOLIMEROS F. DEGRADACION AL 10%.

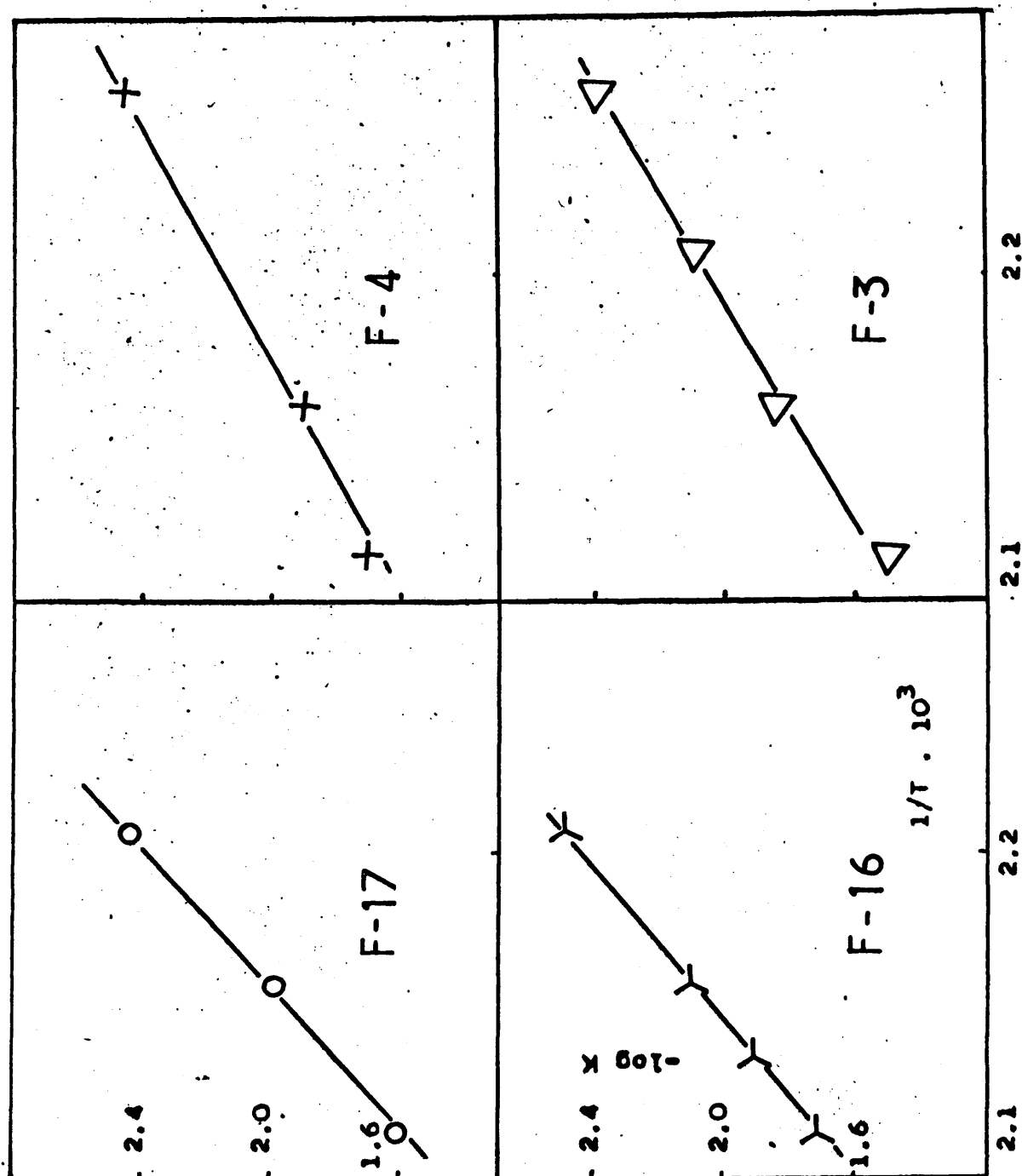
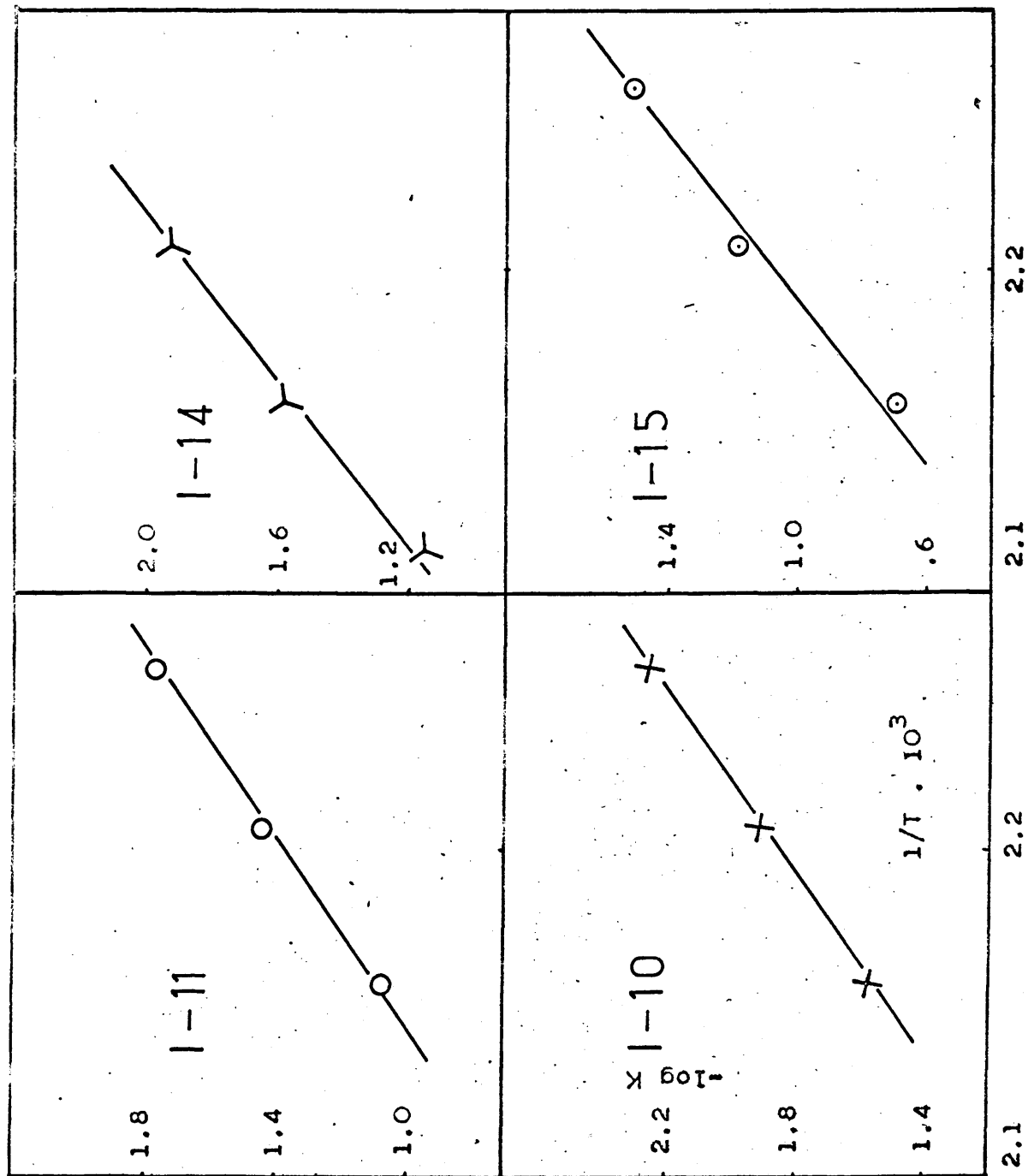




FIG. 42. DIAGRAMAS DE ARRHENIUS DE COPOLIMEROS I. DEGRADACION AL 10%.



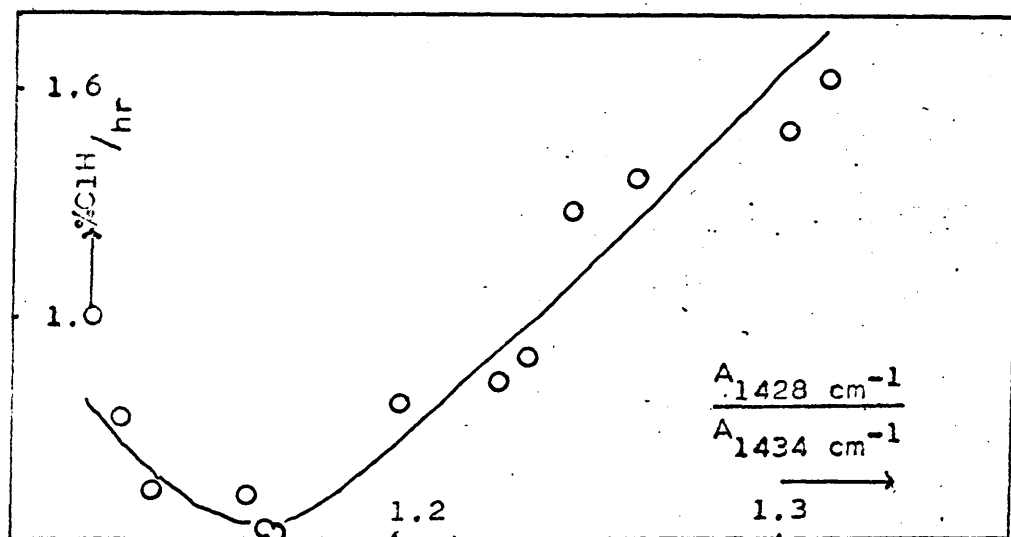


Figura 43. VARIACION DE LA VELOCIDAD DE DEGRADACION DEL PCV EN FUNCION DE LA SINDIOTACTICIDAD.

## **II - 5. CONCLUSIONES**

Los resultados discutidos en la Sección II-4 constituyen una aportación, creemos muy importante, al conocimiento del problema de la degradación térmica del policloruro de vinilo.

Si, como ya ha sido publicado por otros autores, la incorporación de puntos débiles en la cadena del PCV produce un cambio en su estabilidad frente al calor que demuestra la influencia de dichos puntos débiles en la degradación, nuestros resultados demuestran que de la presencia de secuencias sindiotácticas en las partes de PCV de los copolímeros, de degradación de una forma manifiesta.

Como queda dicho en las secciones anteriores y se demostrará en el Capítulo III, esta influencia de la estereoestructura del PCV se manifiesta principalmente (y acaso exclusivamente) en la etapa de propagación lo que constituye un resultado de gran interés científico y desde luego totalmente inédito en la bibliografía.

La influencia de la estereoestructura se manifiesta, según nuestros resultados hasta grados de transformación bastante elevados (sección II-4-3). Sin embargo, el hecho más significativo es el hecho de que durante las primeras etapas de la degradación (Secciones II-4-1 y II-4-2) la tacticidad represente un papel preponderante en la velocidad de degradación.

Estos resultados, al mismo tiempo que dan a conocer nuevos aspectos del grave problema de la degradación térmica del policloruro de vinilo,

proporcionaa posibles caminos para estudiar la estabilidad de este polí-  
mero y la utilización adecuada de estabilizantes en el campo técnico.

**ESTUDIO ESTRUCTURAL DE LOS POLIMEROS DEGRADADOS**  
**COMO BASE PARA EXPLICAR LOS MECANISMOS DE DEGRA-**  
**DACION PROPUESTOS**

**CAPITULO III**

### III - 1. Generalidades y Fines

Ya se ha dicho en esta Memoria que la coloración del PCV como consecuencia de su degradación, incluso a porcentajes bajos, es debida a la formación de secuencias de enlaces dobles conjugados en la cadena polimérica. A medida que crece la degradación se intensifica la coloración. Sin embargo, no se ha podido establecer hasta ahora una relación cuantitativa exacta entre color y grado de deshidrohalogenación. Por otra parte, es posible sacar conclusiones sobre las longitudes y distribución de frecuencia de las secuencias poliénicas en el PCV parcialmente degradado; esto se puede conseguir mediante la espectrografía visible y ultravioleta ya que en esta región el PCV degradado térmicamente presenta de 10 a 12 máximos de absorción (23).

Puesto que son conocidos los espectros de compuestos modelos de secuencias poliénicas del PCV degradado, es posible intentar aplicar las leyes encontradas para los poliéneos sustituidos como base para analizar los espectros del PCV degradado. Según la bibliografía (38) esto es correcto con las siguientes condiciones:

a) Es posible atribuir los máximos de absorción del PCV degradado aplicando la relación

$$\lambda = K \cdot \sqrt{n} + K' \quad (1)$$

que da la longitud de onda del máximo de absorción en función del número de enlaces dobles conjugados.

b) El coeficiente de extinción en la banda de absorción es pro

porcional al número de enlaces dobles,  $n$ , de un polieno:

$$E_n = E_g \cdot n \quad (2)$$

donde  $E_g$  es una constante.

La concentración  $C_n$  (Mol./l) de secuencias de  $n$  enlaces dobles conjugados en una solución de polímeros degradado es proporcional a la concentración inicial de polímero sin degradar  $C_p$  (gr/l) y al grado de degradación (número de moles degradados dividido por el número total de moles)  $x$ .  $C_n$  depende igualmente de  $H_n$  que es la frecuencia con que se forman secuencias de enlaces dobles, es decir, el número de secuencias de  $n$  enlaces dobles dividido por el número total de frecuencias. Según lo anterior:

$$C_n = K \cdot \frac{C_p}{M_{VC}} \cdot x \cdot H_n \quad (3)$$

$M_{VC}$ : Peso molecular del Cloruro de Vinilo.

Teniendo en cuenta la ley de Lambert - Beer:

$$\log \frac{I_0}{I} = C_n \cdot d \cdot E_n$$

donde  $d$  es el espesor de la muestra, podemos escribir con las expresiones (1) (2) y (3):

$$\frac{H_n \cdot K \cdot E_g}{M_{VC}} = \frac{\log \frac{I_0}{I}}{d \cdot n \cdot x \cdot C_p}$$

y englobando en una sola constante,  $H'_n$ , las constantes  $H_n$ ,  $K$ ,  $E_g$ ,

y  $M_{VC}$ , se define:

$$H'_n = \frac{\log \frac{I_0}{I}}{d.n.x. C_p} \quad (4)$$

que es una medida de la frecuencia relativa de la secuencia poliénica con  $n$  enlaces dobles en el PCV degradado.

La representación de  $H'_n$  en función del número de enlaces dobles para cada máximo de un espectro es la distribución de secuencias de enlaces dobles en el polímero degradado. Esta teoría, en buena parte desarrollada por Braun, es admitida por todos los autores aunque algunos aseguran que la distribución de cada máximo de absorción a una determinada longitud de secuencias es susceptible de corrección. Recordemos que la expresión (1) en la que se basa Braun es la ecuación de Lewis-Calvin (45) y que esta ecuación ha sido empíricamente modificada por otros autores.

Es evidente que si el mecanismo de degradación fuese siempre el mismo para todo tipo de polímero de PCV, se obtendría una distribución de secuencias en los polímeros degradados muy similar, siempre que el porcentaje de degradación sea el mismo.

Los resultados aparecidos hasta ahora en la bibliografía no relacionan la longitud de las secuencias poliénicas con la estructura u otro parámetro, y atribuyen el mismo mecanismo a todos los casos. De los estudios de Braun y colaboradores (23, 38 y 46) se deduce que el número máximo de enlaces dobles de una secuencia no puede pasar de 20-25 y que aunque aumente la duración o el porcentaje de degradación, el -



número de secuencias poliénicas aumenta pero no su longitud; estos hechos indican que la deshidrohalogenación progresiva ("zipper like") tiene lugar hasta que, formadas secuencias de 20-25 dobles enlaces como máximo (aunque las más frecuentes son las más cortas), la reacción llega a pararse. Igualmente se puede deducir que la degradación se inicia por puntos relativamente numerosos casi simultáneamente.

Todo lo anterior está de acuerdo con lo apuntado por los defensores del mecanismo iónico de degradación (ver parte II-1) que afirman que la propagación tiene lugar hasta que la polarización resultante de la electronegatividad del átomo de Cloro se compensa por la energía de conjugación de la secuencia:



En el mecanismo radical la terminación de una secuencia puede tener lugar por transferencia con otra cadena no degradada o por recombinación de dos radicales.

Las ideas apuntadas, recogidas de los estudios más avanzados sobre la degradación del PCV son admitidas por los investigadores que consideran la distribución de secuencias completamente general y solo dependiente del mecanismo de degradación que, como ya se ha dicho varias veces, no ha sido descubierto hasta ahora.

Las teorías discutidas anteriormente nos parecieron una base excelente para intentar demostrar el efecto de la microestructura del PCV en su degradación térmica, ya que mediante aquellas, nos pareció

posible explicar de forma cuantitativa los resultados expuestos en el Capítulo II cuyo valor cualitativo no parece ofrecer ninguna duda.

En efecto, si, como hemos apuntado, la etapa de propagación es mucho más rápida y fácil cuando la iniciación se ha producido en un punto perteneciente a una secuencia de estructura regular (preferentemente de carácter sindiotáctico), la distribución de las secuencias poliénicas de los productos degradados debe estar en función de la distribución de secuencias estructurales en el polímero de partida. Si el polímero de partida es completamente atáctico, no hay secuencias formadas por unidades de estructura (sindio o isotáctica) similar. En consecuencia, la posibilidad de propagación será pequeña y la degradación, entendida como la separación de ClH, tendrá lugar a través de una iniciación normal y una propagación pequeña. La velocidad de degradación será baja y las secuencias de poliéno predominantes en los polímeros degradados serán muy cortas.

Por el contrario, si hay secuencias sindiotácticas o isotácticas, (generalmente sindiotácticas ya que el polímero isotáctico no ha sido conseguido) la propagación, siendo fácil, será la principal causa de producción de ClH, es decir, la velocidad global será alta y aparecerán secuencias largas de enlaces dobles conjugados.

En ningún trabajo esta relación entre la tacticidad y la degradación ha sido objeto de estudio. En nuestro laboratorio, el ya referido trabajo (16) en el que se han estudiado solamente homopolímeros de Cloruro de Vinilo ha proporcionado resultados evidentes que hemos pretendido confirmar en la presente investigación, viendo si las leyes de -

comportamiento frente al calor allí encontradas se cumplen para las --  
secuencias de PCV en los copolímeros que son objeto de nuestro estu-  
dio.

Al mismo tiempo que la distribución de secuencias de enlaces  
dobles conjugados en los copolímeros degradados se proyectó el estu-  
dio de la variación de la tacticidad con la degradación, utilizando los  
mismos principios basados en la espectrografía infrarroja como se ex-  
plicó en I-2.

### III - 2. PARTE EXPERIMENTAL

#### - Espectros de absorción en el Ultravioleta y visible.

Para registrar los espectros se ha utilizado un aparato -  
(Beckman G.240d) que permite determinar manualmente la absorbancia para cada longitud de onda deseada. Se ha preferido este tipo de -  
aparato porque a pesar de la incomodidad de la medida, su exactitud es superior a la de los aparatos de registro gráfico.

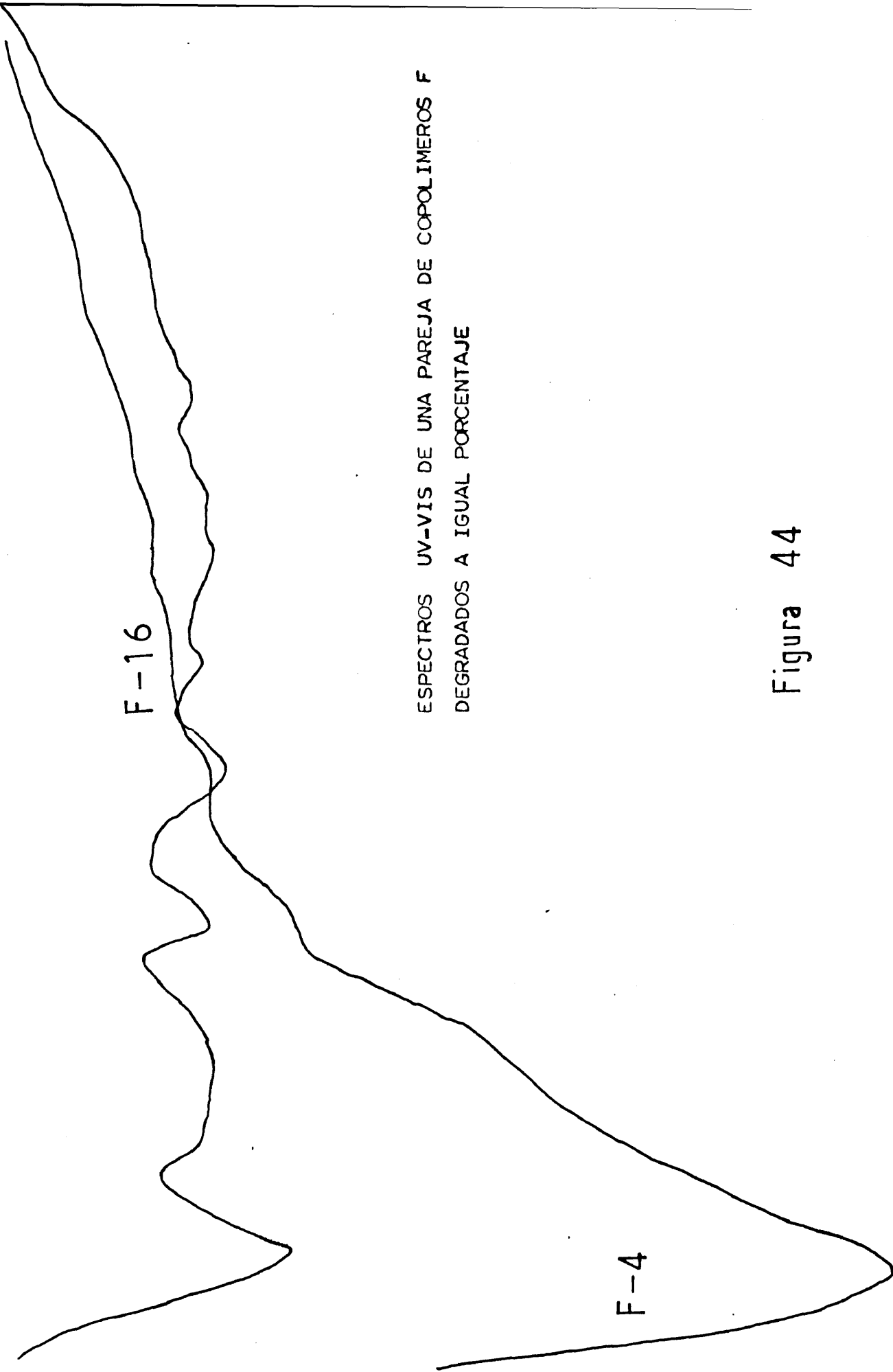
Los espectros han sido determinados a partir de soluciones al 7,5% de los copolímeros degradados al mismo porcentaje (0,3%) en ciclohexanona.

Las figuras 44 - 46 reproducen los espectros correspondientes a parejas de copolímeros de igual composición y distinta tacticidad.

#### - Espectros de Infrarrojo

Los espectros de infrarrojo de los copolímeros degradados han sido registrados en un Espectrógrafo Perkin-Elmer, modelo 457 que cubre el intervalo de frecuencias  $250 - 4000 \text{ cm}^{-1}$ .

Todos los espectros fueron obtenidos a partir de pastillas de -  
KBr y a la temperatura ambiente.



ESPECTROS UV-VIS DE UNA PAREJA DE COPOLIMEROS F  
DEGRADADOS A IGUAL PORCENTAJE

Figura 44

300 400 500  
→ μm

ESPECTRO UV-VIS DE UNA PAREJA DE COPOLIMEROS I  
DEGRADADOS A IGUAL PORCENTAJE.

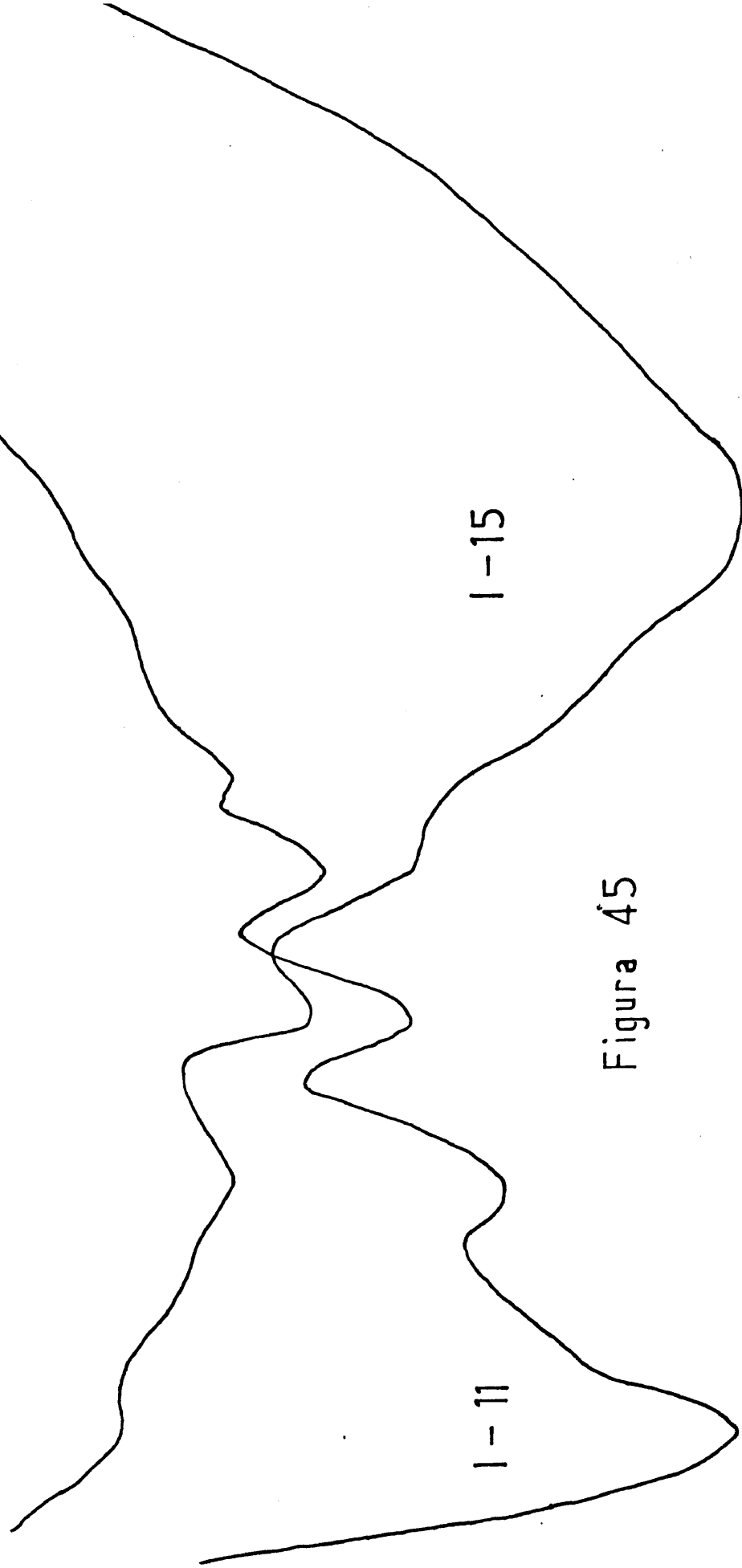
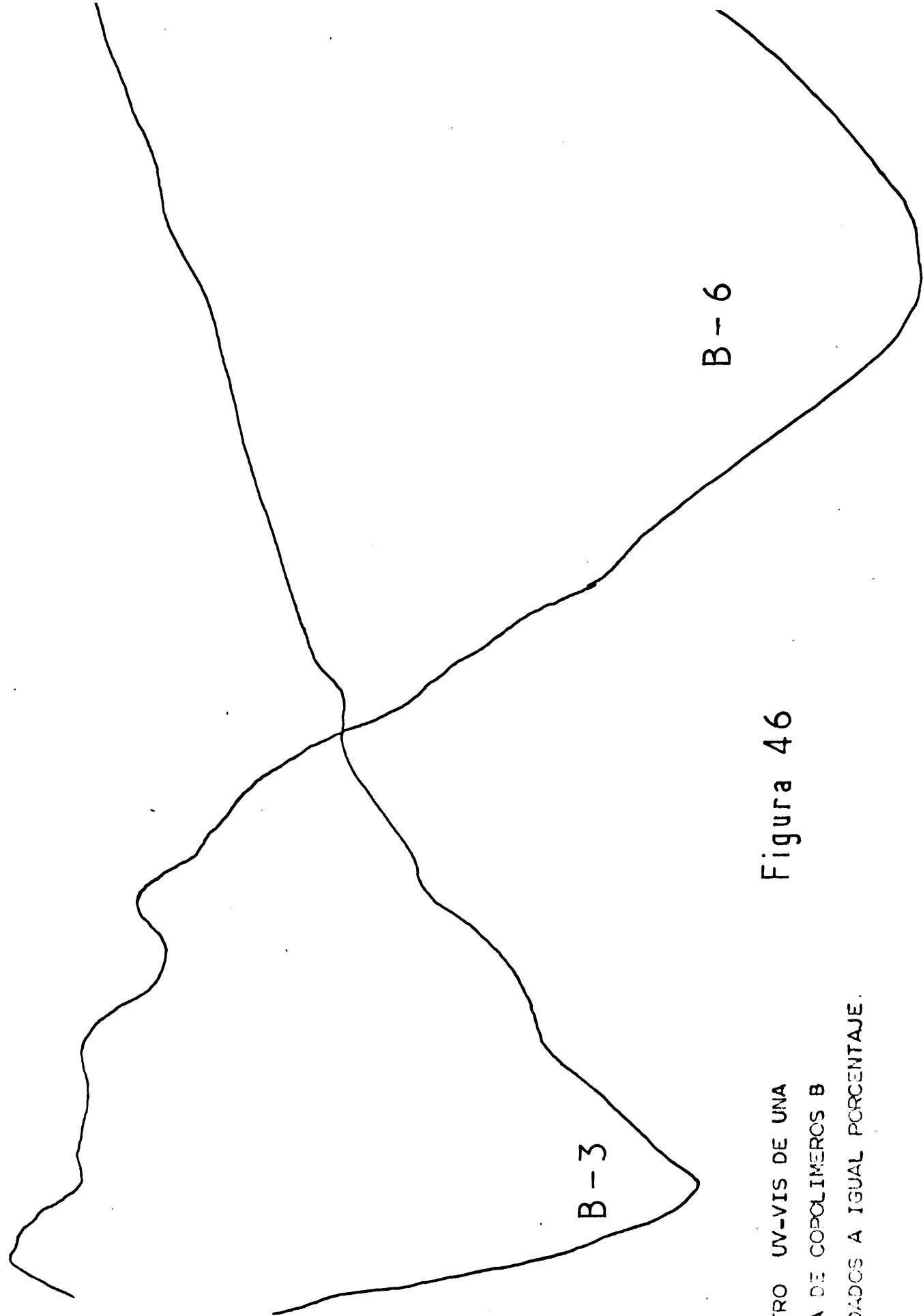


Figura 45

300 400 500  $m\mu$



B-3

B-6

Figura 46

ESPECTRO UV-VIS DE UNA  
PAREJA DE COPOLIMEROS B  
DEGRADADOS A IGUAL PORCENTAJE.

300

400

500

mμ

### III - 3. Discusión de los resultados.

Los resultados obtenidos que se reflejan en las Figuras 44-46, satisfacen plenamente las hipótesis formuladas en el Capítulo II sobre la influencia de la tacticidad en el fenómeno de la degradación térmica.

Las Figuras 44-46 representan los espectros visibles de los productos de degradación al 0,3% procedentes de las parejas de copolímeros descritas en los Capítulos I y II. Los espectros son bien explícitos y no necesitan mucho comentario: está claro que el máximo de absorción más intenso está situado a longitudes de onda más grandes para los copolímeros en que sus secuencias de PCV son más sindiotácticas (ver tacticidad de los copolímeros en Tablas VIII, IX y X de la parte I-4), es decir que las longitudes de las secuencias poliénicas son tanto más largas cuanto mayor es la sindiotacticidad de los copolímeros de partida. Los copolímeros más atácticos (Tablas VII, IX y X de I-4), para los que el valor de

$$\frac{A_{1428 \text{ cm}^{-1}}}{A_{1434 \text{ cm}^{-1}}}$$

es inferior al del mínimo de las figuras 43 ó de su mismo orden, presentan máximos de Absorción en el visible (una vez degradados) situados a longitudes de onda más pequeñas lo que indica la presencia de secuencias poliénicas cortas.

Si en la pareja de copolímeros de Fumarato (Figura 44) el fenómeno anterior se puede apreciar fácilmente, es en las parejas de copolímeros con Isobutileno y con Bromuro de vinilo (Figuras 45 y 46) donde las diferencias son más grandes. Puede verse en estas dos últimas figuras



que el efecto de la tacticidad es tan grande que la absorción más importante se produce a longitudes de onda cortas o largas según que el polímero de partida sea atáctico o sindiotáctico. Los espectros expresan por sí solos el efecto de la tacticidad.

Sin embargo, hemos aplicado la teoría explicada en III-1 determinando para estas parejas de copolímeros, cuyos espectros acabamos de discutir, la variación de  $H'_n$  en función del número  $n$  de enlaces dobles correspondientes a cada máximo de absorción. La correlación adoptada entre la longitud de onda de cada máximo y el número de enlaces dobles de la secuencia correspondiente ha sido la de Braun (23) que como hemos dicho anteriormente parece ser la más correcta. No obstante, cualquier correlación de las que existen en la bibliografía para los poliénoes habría dado resultados comparativos muy similares.

Las Figuras 47 y 48 recogen el resultado de estos cálculos y no hacen más que confirmar de forma cualitativa pero contundente expresan los espectros del visible. Estas curvas no son otra cosa que la distribución de secuencias en la cadena ya que  $H'_n$  es (Ver III-1) la frecuencia relativa de secuencias de  $n$  enlaces dobles conjugados en la cadena. Como puede verse en las Figuras 47 (para la pareja de copolímeros de Isobutileno) y 48 (para la pareja de copolímeros de Bromuro de Vinilo) la distribución de secuencias de poliénoes en el copolímero atáctico degradado (curva inferior en ambas figuras) es tal que las secuencias largas no existen prácticamente, mientras que en los copolímeros más sindiotácticos, degradados al mismo porcentaje que los atácticos, los valores de  $H'_n$  para secuencias largas (de unos 15 enlaces dobles) son aún considerables.

Más aún; las diferencias entre las curvas correspondientes al copolímero sindiotáctico y atáctico respectivamente, son más acusados en el caso de la pareja de copolímeros B (Fig. 48) que en el de la pareja de Copolímeros I (Fig. 47). Esto nos parece lógico pues en el primer caso, el copolímero atáctico tiene un grado de tacticidad que corresponde casi exactamente con el de los polímeros situados en el mínimo de la Fig. 43 por el contrario el copolímero menos sindiotáctico de la pareja correspondiente a la figura 47 es el grado de tacticidad (relación  $\frac{A_{1428 \text{ cm}^{-1}}}{A_{1434 \text{ cm}^{-1}}}$ )

corresponde al de los polímeros situados a la izquierda del mínimo de la referida Fig. 43. Todo esto quiere decir que en el caso de la pareja de copolímeros B, el menos sindiotáctico no ofrece posibilidad de secuencias sindio ó iso alguna, mientras que en el caso de la pareja de copolímeros I, el copolímero de menos grado de tacticidad debe contener secuencias, aunque pequeñas, de carácter isotáctico.

Como las secuencias formadas por unidades de igual estructura dan lugar a secuencias de enlaces dobles conjugados, es lógico que en el caso de la pareja de copolímeros I aparezcan menos diferencias entre ambos polímeros que en el caso de la pareja de copolímeros B.

La extrapolación de las curvas a  $H'_M = 0$  daría el número máximo de enlaces dobles posibles en una secuencia de polímero degradado. Como se ve en las Figuras 47 y 48 estos valores máximos para  $n$  son mucho mayores para los copolímeros sindiotácticos.

Los resultados anteriores expresan de manera terminante que la influencia de la estereorregularidad del PCV (que es el principal com

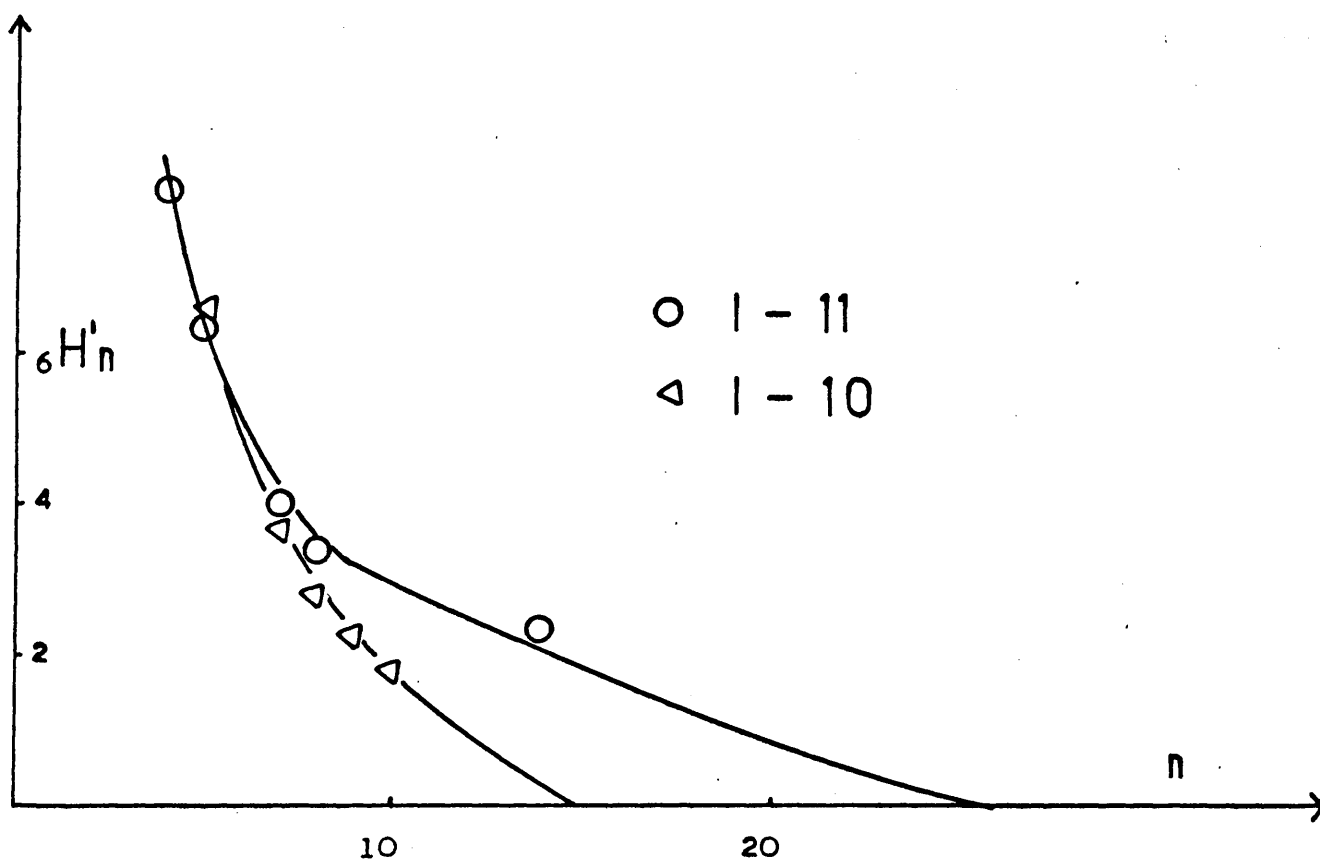


Figura 47. FRECUENCIA DE LAS SECUENCIAS POLIENICAS DE  $n$  ENLACES DOBLES PARA UNA PAREJA DE COPOLIMEROS I DE DIFERENTE SINDIOTACTICIDAD.

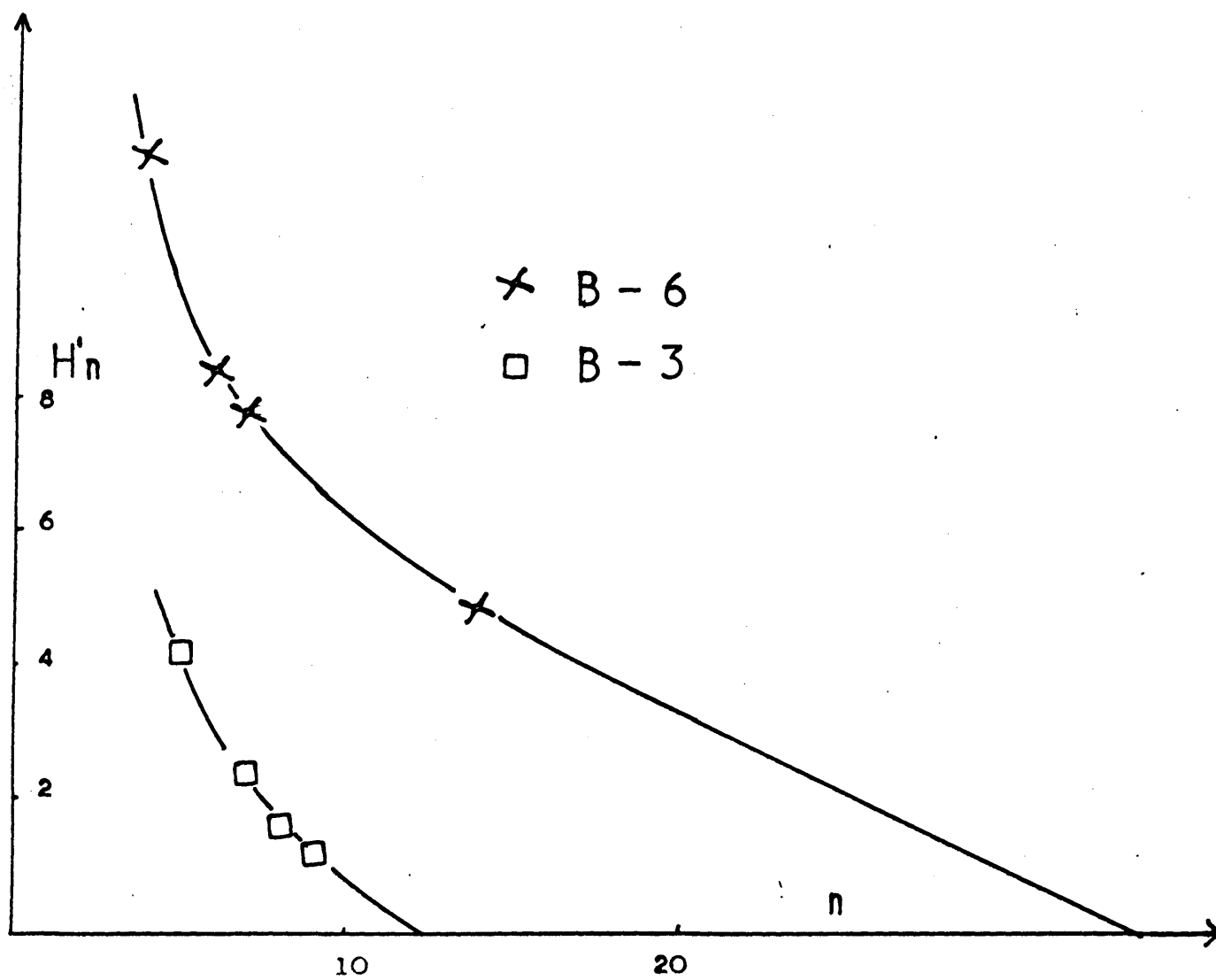


Figura 48. FRECUENCIA DE LAS SECUENCIAS POLIENICAS DE  $n$  ENLACES DOBLES PARA UNA PAREJA DE COPOLIMEROS B DE DIFERENTE SINDIOTACTICIDAD.

pomente de los copolímeros estudiados) en la degradación es enorme, tal y como se ha podido demostrar en los estudios realizados en homopolímeros(16). Esta influencia tan determinante no había sido estudiada hasta ahora; no existe publicación alguna que haya tratado, ni siquiera superficialmente el problema.

Las hipótesis formuladas en la Sección II-4 son confirmadas por los resultados del Capítulo III que comentamos. En efecto, si tomamos una pareja de copolímeros de igual composición tacticidad diferente, vemos que el copolímero más sindiotáctico, con secuencias más o menos largas constituidas por unidades idénticas, sindiotácticas, tiene una vez degradados ambos polímeros al 0,3% exactamente, mayor proporción de secuencias largas de enlaces dobles conjugados que el copolímero atáctico. Por otra parte, la velocidad de degradación es mucho mayor para el copolímero sindiotáctico y las energías de activación son sensiblemente iguales (Sección II-4). Este conjunto de resultados interesantes no puede entenderse de otra forma que admitiendo que la degradación térmica se compone de dos etapas; la primera (iniciación) exige mayor aportación de energía y es prácticamente independiente de la estructura del polímero; la segunda (propagación) es la que aparece directamente relacionada con la presencia en la cadena de secuencias constituidas por unidades sindiotácticas. Cuando el polímero es atáctico, sin secuencias formadas por unidades de estructura similar, la propagación es más difícil como lo demuestran los resultados de nuestro trabajo; pequeña velocidad de degradación y mayoría de secuencias muy cortas de enlaces dobles conjugados en el polímero degradado. Por el contrario, cuando el polí-

mero contiene secuencias de unidades de igual estructura, ocurre, según nuestros resultados, que la propagación es fácil; el hecho de que los polímeros degradados contengan numerosas secuencias largas de enlaces dobles conjugados es una demostración bastante clara de esta hipótesis. Como, por otra parte, la propagación da lugar a CIH, al igual que la iniciación, es lógico que la velocidad global de reacción (CIH desprendido en función del tiempo) sea mayor que en el caso del copolímero atáctico de la pareja considerada.

Es interesante insistir en la conclusión más importante del presente trabajo que a su vez es una confirmación rotunda de los resultados obtenidos en otros trabajos de nuestro laboratorio (16); esta conclusión es que, la estereoestructura del PCV influye de una manera decisiva en la propagación de la degradación y que las posibles diferencias en la iniciación de los distintos tipos de estructura existentes en el PCV son bastante pequeñas.

Como ya se indicó en la Sección II-4, las conclusiones que acabamos de discutir están apoyadas por el hecho de que la energía de activación sea prácticamente independiente de la estructura lo que lleva a pensar que este parámetro cinético está relacionado íntimamente con la iniciación. Los resultados discutidos en la Sección II-4 muestran (Tablas XVII a XX) que los valores obtenidos para la energía de activación, tanto a conversiones del 0,3% como a conversiones del 10%, no varían prácticamente para cada pareja de copolímeros con igual composición y estereorregularidad diferente. En cambio, cuando la composición de los copolímeros es distinta, se obtienen energías de activación sensiblemente di-

ferentes. Si tenemos en cuenta que la introducción del comonomero no pueda influir más que en la iniciación siempre que su propagación en la cadena sea pequeña, podemos concluir que la energía de activación viene determinada principalmente por la iniciación. En la Tabla XXI (Sección II-3) aparecen las energías de activación obtenidas a partir de las curvas de degradación en termobalanza con un programa de calentamiento creciente hasta 600°C a la velocidad de 10°C/minuto. (Ver sección II-3-2). Los cálculos han sido realizados utilizando el método de Coats (42) y considerando la eliminación total de ClH.

A pesar de las limitaciones del método, los resultados son comparables a los obtenidos en las degradaciones al 0,3% y 10%. En efecto, se aprecia claramente que los valores de la energía de activación dependen de la proporción del comonomero de cloruro de vinilo y que para parejas de igual composición aquellos son idénticos cualquiera que sea el grado de estereorregularidad de las secuencias de PCV en el copolímero.

Señalemos finalmente que estos resultados son completamente inéditos en la bibliografía existente, a pesar de ser muy abundante dada la importancia científica y técnica del problema.

## CONCLUSIONES GENERALES

- 1.- Se ha conseguido la formación de secuencias sindiotácticas de policloruro de vinilo en la cadena de copolímeros de igual composición. Esto ha permitido el estudio de la influencia de la sindiotacticidad en el comportamiento de los copolímeros de cloruro de vinilo.
- 2.- Como consecuencia de los estudios cinéticos de la degradación (al 0,3%) de parejas de copolímeros de cloruro de vinilo con fumarato de dietilo, isobutileno y bromuro de vinilo, de igual composición y tacticidad diferente, se ha descubierto que la influencia de la estereorregularidad sobre la velocidad de degradación es sensiblemente más pronunciada que la influencia de las anomalías estructurales introducidas por el comonomero del cloruro de vinilo. Esta última influencia había sido considerada hasta ahora como argumento para atribuir la degradación del policloruro de vinilo a estructuras anómalas en la cadena tales como ramificaciones, átomos lábiles, etc.
- 3.- La cinética de la degradación al 10% de las parejas -



de copolímeros citadas en la conclusión dos ha puesto de manifiesto que la influencia de la estereorreguladad persiste a grados de degradación bastante elevados y, desde luego, muy superiores a los límites permitidos en las operaciones de transformación del polímero.

- 4.- Los estudios sobre la degradación de los copolímeros, tanto al 0,3% como al 10% de conversión, constituyen una generalización de los resultados obtenidos en el Instituto de Plásticos y Caucho sobre homopolímeros - de cloruro de vinilo. Según ellos, la estereorreguladad de este importante polímero influye siguiendo - una ley precisa: existe un grado determinado y único de sindiotacticidad para el que la estabilidad del polímero es máxima. Esta estabilidad decrece cuando el - grado de sindiotacticidad es menor o mayor que el correspondiente a la estabilidad máxima. El aumento de la velocidad de degradación con respecto al valor mínimo es tanto mayor cuanto más elevado es el grado de sindiotacticidad.

- 5.- El estudio de los polímeros degradados, mediante la -

polímero de cloruro de vinilo: la sindiotacticidad - influye sobre la etapa de propagación de la degradación y no sobre la etapa de iniciación. Este hecho - concuerda con los resultados cinéticos según los cuales la energía de activación de la reacción de degradación es la misma para cada pareja de copolímeros - mientras que la velocidad de degradación es muy diferente.

- 6.- En contra de lo que se ha venido admitiendo hasta la iniciación de los trabajos realizados en el Instituto de Plásticos y Caucho, las anteriores conclusiones demuestran inexorablemente que la estereorregularidad del policloruro de vinilo juega un papel preponderante en su comportamiento frente al calor. Por esta razón, los resultados obtenidos representan, al mismo tiempo que una aportación científica, totalmente inédita, una base técnica para mejorar la estabilidad del policloruro de vinilo.

B I B L I O G R A F I A

- (1) R.R. Stromberg, S. Straus y B.G. Achhammer.  
J. Polymer Sci. 35, 355 (1959)
- (2) W.I. Bengough y H.M. Sharpe.  
Makromol. Chem. 66, 45 (1963)
- (3) A.Guyot y J.P. Benevise.  
J. Appl. Polymer Sci. 6, 103 (1962)
- (4) N.Grassie y E.M. Grant.  
IUPAC International Macromol. Chem. Praga 1965.
- (5) D.K. Taylor. Plast. Inst. Trans. 28, 170 (1960)
- (6) E.J. Arlman. J. Polymer Sci. 12, 547 (1954)
- (7) W.C. Geddes. Rubb. Chem. Technol. 40, 177 (1967)
- (8) R.F. Boyer. J. Phys. Coll. Chem. 51, 80 (1947)
- (9) W.I. Bengough y H.M. Sharpe. 66, 31 (1963)  
Makromol. Chem.
- (10) E. Niño y J. Millán. Tesis Doctoral, 1968.
- (11) C.S. Marvel, J. H. Sample y H.H. Roy.  
J. Am. Chem. Soc. 61, 12, 3241 (1939)
- (12) P.J. Flory. J. Am. Chem. Soc. 61, 1518, (1939)
- (13) J. Millán y G. Smets. Makromol. Chem. 121, 275 (1969)
- (14) C. Sadron, J. Parrod y J.P. Roth.  
Compt. Rendus. 250, 2206 (1960)
- (15) J. Millán y E. Niño. IUPAC Int. Sym. Macromol.  
Chem. Budapest (1969). Vol. V.
- (16) M. Carranza y J. Millán. Tesis Doctoral (en prensa).

- (17) G. Talamini, G. Cinque y G. Palma.  
Mater. Plast. Elast. 32, 50 (1966)
- (18) A. Crosato-Arnaldi, G. Palma, E. Peggion y  
C. Talamini. J. Appl. Polymer Sci. 8, 747 (1964)
- (19) S. Krimm y S. Enomoto. J. Polymer Sci. A2, 669 (1964)
- (20) T. Shimanouchi. Makromol. Chem. 86, 43 (1965)
- (21) F. A. Bovey y G.V.D. Tiers. J. Polymer Sci. 44, 73  
(1960).
- (22) J. de la Peña y J. Millán. Tesis Doctoral (En prensa)
- (23) D. Braun, G. Agha-Ebrahim y G. Langbein.  
Kunststoffe 54, 147 (1964).
- (24) D. Braun. XXXVII Congreso Int. Quím. Pura y, Apl.  
Madrid, 1967. Tomo II.
- (25) P. Nayler y M. C. Whiting. J. Chem. Soc. 3037 (1955)
- (26) A. Caraculacu. J. Polymer Sci. A4, 1829 (1966)
- (27) D. Doskocilova, J. Stokr, B. Schneider, H. Pivcová,  
M. Kolinsky, J. Petranek y D. Lim.  
IUPAC Int. Sym. Macromol. Chem. Praga (1965)  
Preprint P5.
- (28) H. Germar, K. H. Hellwege y U. Johnsen.  
Makromol. Chem. 60, 106 (1963).
- (29) Pham - Quang Tho. Polymer Letters. 7, 103 (1969).
- (30) M.L. Huggins. J. Amer. Chem. Soc. 66, 1991 (1944)
- (31) A. Nakajima, H. Hamada y S. Hayashi  
Makromol. Chem. 95, 40 (1966).
- (32) P.W. Allen. Techniques of Polymer Characterization  
Butterworths. 1959.
- (33) Arthur I. Vogel. Practical Organic Chemistry P.913

- (34) G. M. Guzmán. Revista Ciencia Aplicada 12 (1950)
- (35) Comunicación Privada.
- (36) Resultados Experimentales de nuestro Laboratorio.
- (37) Hüthig y Wepf Verlag. Makromol. Chem. 66, 31 (1963)
- (38) D. Braun y M. Thallmaier.  
Makromol. Chem. 99, 59 (1966)
- (39) S. Van der Wen y W.F. de Witt.  
Angew. Makromol. Chem. 8, 143 (1969)
- (40) A. Caraculacu, J. Stokr y B. Schneider.  
Collection Czech. Chem. Commun. 29 (1964)
- (41) S. L. Madorsky. "Thermal degradation of Organic Polymers". Interscience. London (1964)
- (42) A. W. Coats y A.W. Redfern.  
Nature 201, 68 (1964)
- (43) Estudios sobre degradación iónica. (Trabajo en curso en nuestro laboratorio).
- (44) R.R. Stromberg, S. Straus y B.G. Achhammer.  
J. Polymer Sci. 35, 355 (1959).
- (45) G.N. Lewis y M. Calvin. Chem. Rev. 25, 237 (1939)
- (46) M. Thallmaier y D. Braun.  
Makromol. Chem. 102 (1967) 249.
- (47) D. E. Winkler. J. Polymer Sci. 35, 3-16 (1959)